

Kémiai Közlemények

69

kötet

1-2

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1989

KEKOAS 69 (1—2) 1—268 (1989)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

69. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:

MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BECK MIHÁLY, GÖRÜG SÁNDOR, HOLLÓ JÁNOS,
POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA
SZÁNTAY CSABA, TUDÓS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva Csákvári Béla, 1088 Budapest, Múzeum körút 6—8 címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 136 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest, Alkotmány u. 21. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

A Kémiai Tudományok Osztálya a Magyar Tudományos Akadémia
1987. évi közgyűléséhez kapcsolódó tudományos ülése

1987. május 6.

A KÉMIA LEHETŐSÉGEI

MÁRTA FERENC
az MTA rendes tagja

A kémiai tudományok és az eredményeiket hasznosító iparágak -- mindenneke-
lőtt a vegyipar -- egyre döntőbb szerepet játszanak az emberiség mind nagyobb
mértékű anyag iránti igényeinek kielégítésében és ezáltal jelentős mértékben
járulnak hozzá az életkörülmények javításához és az anyagi jólét emeléséhez.

A kémia tudománya az anyagok előállítására vonatkozóan szerzett tapaszt-
alatok rendszerezése és értékelése, valamint az anyagok makroszkopikus tu-
lajdonságainak és az ezeket kialakító és meghatározó tényezőknek szisztema-
tikus tanulmányozása során szerzett ismeretek révén -- felhasználva más disz-
ciplinák által elért eredményeket is -- nagy ütemben fejlődött. Ennek köszön-
hetően részben a természetes anyagok mind intenzívebb és sokoldalúbb átala-
kításával, részben új, a természetben elő nem forduló anyagok előállításával
tudott a kémia a mind mennyiségi, mind minőségi szempontból egyre növekvő
igények kielégítéséhez hozzájárulni.

A kémia tehát azáltal, hogy a termelés valamennyi ágazata számára a leg-
különbözőbb sajátságú, és egyre inkább meghatározott funkciók ellátására al-
kalmatlan anyagokat képes előállítani, valóban központi szerepet tölt be a tu-
dományban.

Az új tulajdonságú anyagok előállításában az utóbbi időben elért eredmé-
nyek illusztrálására szolgáljon néhány példa.

A nagy szilárdságú szervesetlen anyagok között -- a hagyományosnak tekinthető
különböző fémötvözetek tulajdonságainak javítása mellett -- komoly kutatási
és fejlesztési munka folyik az egyre szélesebb területen alkalmazásra kerülő
korszerű szerkezeti kerámiákra vonatkozóan, mint pl. az oxidok, karbidok,
nitridek, szilicidok, boridok stb. Ennek oka, hogy könnyűek, hővel, kemiká-
liákkal, korrózióval szemben intenzív használat során is ellenállóak. A ke-
rámiák szerkezeti felépítése, összetétele, mikrostruktúrája és ezek által

meghatározott fizikai tulajdonságaira vonatkozóan végzett kutatások eredményeinek birtokában ma már olyan különböző -- kémiai, mechanikai, elektromos, hő stb. -- speciális követelményeket kielégítő kerámiák állíthatók elő, amelyek más anyagból nem lehetségesek. Ezzel magyarázható, hogy ezek az anyagok már eddig is jelentős szerepet játszottak egy sor új technológia kifejlesztésében, közöttük a számítógépek gyártásában, a távközlésben és a nagyobb hatásfokú belső égésű motorok gyártásában. Ez utóbbinál az előny abban jelentkezik, hogy a motor súlya kisebb, az üzemi hőmérséklet pl. a sugárhajtású motorokban mintegy 500 °C-kal emelhető, ami az üzemanyagfogyasztás határfokát jelentősen növeli és ráadásul még gyengébb minőségű üzemanyag is alkalmazható. A japán Nissan autógyár már szilícium-nitriddel készült motort gyártott, a CUMMINS Motorgyár pedig teherkocsikra diesel motort tesztel kerámiából készült szelepszárakkal, csapággal és hengerpaláttal, és így a motor hűtés nélkül üzemeltethető. A kutatási és fejlesztési munka jelenleg két probléma megoldására koncentrálódik, a kerámiák törekenységi hajlamának, valamint az előállítási költségek további csökkentésére. Ezek sikeres megoldása, további új ismeretekkel és tapasztalatokkal párosulva várhatóan még tovább növeli a kerámiák szerepét a jövő technológiáiban.

A szerves molekulák szintézisére vonatkozóan szerzett ismeretek ma már lehetővé teszik az adott funkció ellátásához legjobban megfelelő szerkezetű és tulajdonságú vegyületek előállítását. Az ilyen irányú munkák sikeres voltát jól példázzák a különböző szintetikus polimerek széles körű alkalmazásával kapcsolatban elért eredmények. Manapság oly sokféle polimert gyártanak olyan sokféle célra, hogy egy modern társadalom már nem képzelhető el ezek nélkül.

A kémikusok a mintegy fél évszázad alatt szerzett ismeretek alapján a reakció körülményeinek célszerű megválasztásával már kellő biztonsággal tudják kezelni és úgy irányítani a polimerizációs folyamatokat, hogy megfelelő fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező termék keletkezzen. Természetesen mindezt az is elősegítette, hogy az egyre nagyobb teljesítőképességű kísérleti technika révén mind mélyrehatóbb információk szerzése vált lehetővé az anyagok mikrostrukturális felépítéséről, az atomokat és atomcsoportokat összetartó kötésekről. Így például, amíg korábban a szerkezeti anyagokként ma már széles körben használt polimerek mechanikai tulajdonságaiban meglévő különbségek értelmezése jórészt empirikusan történt, addig mostanában pl. a polimerlánc rugalmassága kiszámítható a kötéstávolságokból, a kötésszögekből és az infravörös spektroszkópiai mérésekből meghatározható deformációs erőállandókból. Ilyen jellegű számításokból derült ki pl., hogy a

teljes rendezettségű polietilén keményebb kell legyen, mint a polipropilén, ha sikerül a gyártás során megőrizni rendezettségét. Valóban igazolódott, hogy a polietilén fajlagos szilárdsága 50%-kal nagyobb, mint a kereskedelmi forgalomban Kevlar néven (poli-(para-fenil-tereftálamid)) ismert rendkívüli szilárdságú szerves polimeré, és mintegy 10-szerese az acélénak, de ötször kisebb az elméletileg számított értéknél, és ez a tény további kutatásokat igényel, hogy az elméletileg prognosztizált lehetőség még realizálható legyen.

Ha már szó esett a Kevlarról, ami polimer folyadékkristály, megemlíthető, hogy a folyadékkristályok mint a különböző berendezéseknél, eszközöknel használt kijelzők, jól ismertek, de a további kutatásoktól várható új, speciális követelményeknek megfelelő folyadékkristályok előállítása. A folyadékkristály kémia szintén sokat ígérő területe — amint ezt az eddigi eredmények is igazolják —, hogy a folyadékkristály molekuláris rendezettségét a polimerbe lehet beépíteni, és így rendkívül nagy szakítószilárdságú szálak állíthatók elő, amelyek az acélt helyettesíthetik egy sor helyen, a repülőgépváztól a golyóálló mellényig, amelyet a New York-i rendőrök már egy idő óta viselnek.

Ahogy a vákuumsöveket a félvezetők váltották fel a modern elektronikában, a távközlésben a réz huzalokat az áttetsző hajszálvékony szilícium-dioxid szálak. Még átlátszóbb szálak nyerhetők a fluoridüvegekből vagy üvegszerű fluoridokból. Ellentétben a hagyományos üvegekkel, mint a fém-oxidok, a fluoridüvegek fém-fluoridok keverékei, mint a ZrF_4 , LaF_3 és BaF_2 -ből készíthető ún. hármass üveg. Jóllehet még több — és főleg gyakorlati — probléma vár megoldásra, ezek az új típusú üvegek, ill. a belőlük készített szálak elvileg legalábbis lehetővé teszik az optikai jelek továbbítását több ezer kilométer távolságra közvetítő állomás nélkül.

Az elektromosan vezető és félvezető szerves polimerek már eddig is több területen kerültek alkalmazásra. A szerves vezetők vizsgálata a 70-es évek elején kezdődött a tetra-cián-kinon-dimetán (TCQN) és a tetra-tio-fulvalén (TTF) közötti reakciókban képződött töltésátadó komplexen. Az igazi meglepetés akkor érte a kutatókat, amikor kiderült, hogy ez a töltésátadó kristály 60 K-en épp olyan jó elektromos vezetőnek bizonyult, mint a réz szobahőmérsékleten.

Jelentős továbblépésre mintegy tíz évvel később került sor, amikor kiderült, hogy a poliacetilén — amelynek tiszta állapotban igen kicsi a vezetőképesége — tizenegy nagyságrenddel is megnövekszik, megfelelő kémiai (jó, bróm, AsF_5) kezelés hatására. A poliacetilént újabb vezetőképeséget

mutató polimerek [poli-(para-fenilén), poli-pirrol, poli-(para-fenilén-szulfid)] követték. Ezek fizikai, stabilitási és szerkezeti sajátosságai néhány szempontból még jobbak a poliacetilénél, vezetőképességük ugyanúgy szabályozható kémiai kezeléssel. Lényegében a kutatók leleményességétől és tudásától függ, hogy ezeknek a polimereknek a vezetőképességét milyen módon tudják kombinálni a polimerek sokféle előnyös tulajdonságával — stabilitás, képlékenység, rugalmasság — és ennek alapján további új alkalmazási lehetőségeket felderíteni. Ilyen irányú kutatások folyamatban vannak és jogosnak mondható a remény, hogy ezekből a polimerekből olcsó foto-galvánelemek készíthetők a napenergia elektromos árammá alakítására, továbbá akkumulátorok hozhatók létre, amelyeknek tömege tízszer kisebb, mint az ólomakkumulátoroké, ugyanakkor energiasűrűsége háromszor nagyobb és feszültségét egy nagyságrenddel rövidebb idő alatt adja le és veszi is fel. Végül, a mikroelektronika területén is minden bizonnyal fontos alkalmazási lehetőségei lesznek e szerves polimerekből készíthető ún. "önszigetelő" vezető szálaknak, azaz a szál hossz tengelye irányában fémes vezetőként, erre merőlegesen szigetelőként viselkedik.

Fémes vezető tulajdonsággal rendelkező szervesetlen polimert már a poliacetilénél 4-5 évvel korábban sikerült előállítani kén-nitrid szilárd fázisú polimerizációjával. A poli-(kén-nitrid), amely $(\text{SN})_x$ egységből épül fel, nemcsak az első fémesen vezető szervesetlen polimer volt, hanem a fémet nem tartalmazó polimerek közül szintén első, amelyik alacsony hőmérsékleten (3 K) szupravezetést mutatott.

A szervesetlen vegyületek között a terner vegyületek körében találtak viszonylag magas hőmérsékleten szupravezető anyagokat. Ezek közül a PbMo_6S_8 szupravezető tulajdonságát több ezer gauss erősségű mágneses térben is megtartotta, ami abból a szempontból fontos tulajdonság, mivel a szupravezetők egyik legfontosabb alkalmazási területe a nagy térerejű mágnesek előállításá-
sa. A Mo_6S_8 egységek kalitka jellegű szerkezetét (cage structure) tartják az elektromos és mágneses sajátosságot meghatározó kulcs paraméternek és ezért is a szupravezetők területén különböző új lehetőségek felderítése érdekében folyó intenzív kutatásokban a szintetikus szervesetlen anyagok központi szerepet játszanak.

Specifikus tulajdonságokkal rendelkező és az adott funkció ellátására legalkalmasabb biológiailag aktív vegyületek előállításával a kémia jelentős mértékben járult hozzá az emberiség élelemmel való ellátásához és egészségének védelméhez. Közismert, hogy a jelenlegi mezőgazdasági termés eredményei nem lettek volna elérhetők műtrágyák, különböző növényi hormonok és növeke-

dést szabályozó vegyületek alkalmazása nélkül. Az is tény viszont, hogy ezeknek a kemikáliáknak egyikénél-másikánál tapasztalható nemkívánatos mellékhatások kiküszöbölése — a biológiai hatásmechanizmusuk pontosabb megismerése révén — további kutatásokat igényel, éppúgy mint két döntő jelentőségű kérdésnek — a nitrogén fixálásának és a fotoszintézisnek — a megoldása. A levegő 80%-át kitevő nitrogén hasznosítását a kémia a tisztelt jelenlévők által is ismert módon már közel száz éve megoldotta, a növényzet számára alkalmas módját azonban eddig még nem sikerült megtalálni. A növények tudják ezt a fontos kémiai folyamatot, valahogy el kellene lesni, hogy hogyan csinálják.

Becslések szerint évente 10^{11} tonna szént alakít át szerves vegyületekké a fotoszintézis, a Föld szénhidrogének formájában tárolt energiája csökken, a levegő szén-dioxid tartalma növekszik. A fotoszintézis közel kétszáz év óta történő tanulmányozása révén e komplex folyamat sok vonása ismertté vált, de néhány legfontosabb aspektusa még továbbra is rejtély maradt.

Az utóbbi néhány évtizedben forgalomba került gyógyszerek kifejlesztésében döntő szerepet játszottak a kémiai szerkezet és biológiai hatás közötti kapcsolatra vonatkozó egyre bővülő ismereteink, annak mélyebb megértése, hogy az elemi kémiai folyamatok hogyan építik fel és határozzák meg végül is a biológiai folyamatokat. A különböző panaszok, betegségek megelőzésére és kezelésére jelenleg a hatásos gyógyszerkészítmények széles választéka áll rendelkezésre, amelynek köszönhetően korábban halálos kimenetelű betegségek jelentős része megszűnt, a többiben pedig a halálozás arányát nem kis mértékben lehetett csökkenteni. Hogy eme utóbbi betegségek melyikénél és mikor sikerül teljes mértékű gyógyítást eredményező gyógyszerek kifejlesztése, nehéz megmondani. A nemzetközi irodalomban olvasható ilyen irányú vélemények alapján a következők mondhatók. A szívérrendszeri betegségekre, különösen a magas vérnyomás és magas koleszterinszint következtében kialakulóakra — a receptorokkal kapcsolatos kutatásoktól várják hatásos gyógyszer létrehozását. A rákkutatásban az utóbbi időben elért eredmények közül a legnagyobb jelentőségűnek tartják azt a felismerést, hogy a normál sejtekben a rosszindulatú változás kialakulása bizonyos géneknek tulajdonítható, amelyek hasonlóak vagy azonosak azoknál a vírusoknál található génekkel, amelyek a normál sejtet rosszindulatúvá alakítják át. Azt remélik, hogy ezt a megfigyelést kiaknázó kutatás elvezethet a rák gyógyszerének felderítéséhez. Az immunrendszer szabályozásában elért eddigi eredmények várhatóan új megközelítést tesz lehetővé a krónikus gyulladásos betegségek — mint pl. az ingyulladás — kezelésének. A neurobiológiában elért eredmények elvezethetnek a központi

idegrendszer kezeléséhez szükséges új, hatásosabb gyógyszerek előállításához. Új enzim-inhibitorok, hormonok, neurotranszmitterek megismerése alapján több új gyógyszer felfedezését remélik különböző fertőző betegségekre. Intenzív kutatás területét képezi továbbra is olyan szintetikus anyagok előállítása, amelyek az emberi test különböző szerveinek pótlására használhatók. Ismeretes, hogy a szív érrendszerében bizonyos részek pótlására már többféle anyag használhatónak bizonyult, jóllehet még nem sikerült olyat találni, amely valamennyi mechanikai igénynek, vérrel való kompatibilitás szempontjából felmerülő követelménynek megfelelne. Különböző sikerrel történtek kísérletek a szívbillentyűnek (sőt magának a szívnek), az izomnak, csontnak, bőrnek és a vérnek megfelelő szintetikus anyagokkal való helyettesítésére.

Az eddig említett példák alapján egyértelműen megállapítható a fejlődés, amelyet a kémia az új anyagok előállításában a közelmúltban elért, és kirajzolódott bizonyos mértékig a megoldandó problémák köre is, jóllehet még közelítően sem tudjuk ma megmondani, hogy a technika és a rokon tudományok további fejlődése milyen új anyagokat igényel, és milyen új anyagok előállítására ad lehetőséget. Az viszont teljes biztonsággal állítható, hogy az eddig elért eredmények jelentős részben annak köszönhetők, hogy az egyre nagyobb teljesítőképességű kísérleti eszközök segítségével nyerhető információk és elméleti tudásunk gyarapodásával mind mélyebb és pontosabb ismeretekre teszünk szert az anyagok szerkezeti felépítését és reakcióképességét illetően.

Az anyag "szerkezete--tulajdonsága--funkciója" közötti kapcsolat mélyebb megértése alapján lehet megmondani, hogy egy adott funkció ellátásához szükséges tulajdonságok milyen szerkezeti felépítésű anyaggal teremthetők meg. Ezeknek a feladatoknak megoldásához az elméleti alapot a kvantumelmélet szolgáltatja, amely a nagy teljesítményű számítógépek segítségével azt a célkitűzést igyekszik megvalósítani, hogy feltárja egy adott szerkezetű anyag létezési, stabilitási feltételeit és szintézisének valóságos lehetőségeit.

A "szerkezet--tulajdonság--funkció" paraméterek közötti kapcsolatok az anyag előállítását megvalósító folyamat irányításával szabályozhatók, hogy végül is a kívánt tulajdonságú és funkciójú anyag jöjjön létre.

A meghatározott tulajdonságú anyagok előállítására legalkalmasabb folyamatok kialakítása és irányítása nagymértékben függ a kémiai reakcióképességre vonatkozó alapvető ismereteink bővítésétől, vagyis attól, hogy az elemi történések felderítésével válaszolni tudjunk arra a kérdésre, hogy a kémiai folyamatok miért és hogyan mennek végbe. A kémiai dinamikai vizsgálatok jelentős mértékben járultak hozzá ezen alapvető kérdések tisztázásához és ezek

eredményei realizálódtak számtalan új reakciótípus felismerésében, amelyek egy sereg új vegyület előállítását tették lehetővé. Ezt igazolja többek között, hogy a ma ismert több mint nyolcmillió vegyület 95%-ának előállítására az elmúlt két évtizedben került sor.

A különböző kísérleti berendezések és módszerek — nagy teljesítményű lézerek, nagy felbontású tömegspektrométerek és NMR-ek, lézer redukált fluoreszcencia, molekula sugárnyaláb-módszer stb. — a reakciódinamikai vizsgálatok révén olyan információk megszerzését tették lehetővé, amelyeket két évtizeddel ezelőtt még remélni sem mertünk. Ezeknek a lehetőségeknek a kiaknázása igazában csak mostanában kezdődött el, de az eddigi eredmények alapján joggal remélhető, hogy a kémiai reakciók sebességét meghatározó valamennyi fontos tényező szerepét sikerül pontosabban megismerni. Ez a remény eléggé megalapozott, mert:

- Meghatározhatók a piko-, sőt femtosecundum idő alatt végbemenő gyors kémiai reakciók és a rövid élettartamú köztitermékek koncentrációja és szerepe.

- Nyomon követhetők a molekulán belüli és molekulák közötti energiaátadási folyamatok, amelyek kompetíciója döntő hatással van a reakció sebességére és termékeinek megoszlására.

- A reakciópartnerek energiaállapotának pontos rögzítésével, meghatározott energiaállapotú termékek képződése érhető el. Ezek az ún. "state-to-state" reakciódinamikai vizsgálatok új, eddig ismeretlen reakcióutak hasznosítását segíthetik elő.

- Nagyenergiájú, impulzus lézerekkel a molekula regzési szabadsági foka az ütközési időtartamnál rövidebb idő alatt oly mértékben gerjeszthetők, hogy a kémiai kötés felszakad. Ez a sok fotonnal történő gerjesztési módszer új lehetőségeket teremtett a fotokémiai módszereknek újabb szintetikus lehetőségek kiaknázására.

- Nagyteljesítményű, hangolható lézerekkel megvalósítható, hogy nagyszámú molekulát tartalmazó rendszerben mindegyik molekulának egyetlen specifikus szabadsági foka gerjesztődjék. Az így gerjesztett molekulák reakcióinak tanulmányozásával értékes információk nyerhetők arra vonatkozóan, hogy az egyes szabadsági fokoknak milyen szerepe van a reakció elősegítésében.

Ezeknek — az előzőekben említett módszerek segítségével nyerhető — információknak egy része új reakcióutak tervezésében és megvalósításában került hasznosításra a különböző, főleg szerves vegyületek szintézisében. A szelektivitás kritériumainak biztosítása kulcsfontosságú kérdése a szintetikus munkának. Ehhez az szükséges, hogy ismerjük és szabályozni tudjuk minden

egyes kötéstípus különböző belső reaktivitását (kémiai szelektivitás), a reakciópartnerek megfelelő orientációba kerülését (regionális szelektivitás) és a kívánt térbeli elrendeződés létrejöttét (stereoszzelektivitás). Ezeknek köszönhetően sikerült például az adamantán egy lépésben történő szintézise 75%-os kitermeléssel, szemben a korábbi sok lépésben és 2,5%-os kitermeléssel végrehajtott szintézissel, vagy az eritromicin szintézise, amit Woodward még 25 évvel ezelőtt reménytelennek ítélt.

Az új szerves anyagok szintézisében elért eredményekről már korábban történt említés, ami most azzal egészítendő ki, hogy ezek egyre nagyobb szerepet játszanak a szerves vegyületek szintézisében, amint ezt a fém-organikus vegyületek növekvő száma is mutatja.

A fotokémia — különösen a nagyteljesítményű lézerek segítségével —, amint erre utalás történt, rendkívül sok lehetőséget nyitott meg a szintetikus munka számára is. Több biológiai fontosságú vegyület szintézisében győmszőtették már ennek a módszernek előnyeit, de ténylegesen ez még csak kezdetét jelenti eme új terület kiaknázásának.

A kémiának a különböző anyagok előállítására érdekében használt fegyvertárban továbbra is fontos helyet foglalnak el a katalitikus eljárások, amelyeknek részaránya a teljes vegyipari termelésben eléri a 70%-ot. Korszerű technológiai követelményeknek megfelelő eljárások kidolgozása nem képzelhető el nagy szelektivitású, a folyamat gazdaságos megvalósítását lehetővé tevő katalizátorok nélkül.

Mind a homogén, mind a heterogén katalízis területén folytatott kutatások számos jelentős eredményhez vezettek, de hogy van létjogosultsága az új, hatékonyabb katalizátorok kidolgozását megalapozó kutatásoknak, igazolásként a kínálkozó példák közül említettessék csak meg a levegő nitrogénjének ammóniává történő átalakítására Haber által 70 évvel ezelőtt kidolgozott eljárás, amelynek hatásfokát ma is csak mintegy 2-3%-kal sikerült javítani.

A heterogén katalizátorok családjában az új, nagyobb aktivitású katalizátorok létrehozását, illetve a már ismert és alkalmazott katalizátorok hatásfokának javítását — a legutóbbi évek során elért eredmények tanúsága szerint is — döntő mértékben segítik elő azok az ismeretek, amelyek a felületek állapotának és a felületeken lejátszódó átalakulásoknak a vizsgálatából nyerhetők a ma már rendelkezésre álló korszerű kísérleti eszközökkel (EELS, Auger, LEED, SIMS, ESCA, SEM). Ezek által szolgáltatott információk alapján megismerhetők a felületen kialakuló molekuláris képződmények szerkezete, ezek kialakulásának mechanizmusa, amelynek alapján megértvén e folyamatok lényegét, szabályozni lehet a felületeken lejátszódó kémiai folyamatokat.

E tekintetben a szerves anyagok szintézisének nyert tapasztalatok, nevezetesen, hogy az adott funkció ellátására meghatározott tulajdonságokkal és szerkezettel rendelkező molekulát lehessen előállítani, a katalizátorok készítésénél is magától értetődően felhasználhatók. Ezek figyelembevételével egyre inkább előtérbe került olyan katalizátorok előállítása, amelyek előre meghatározott alakú és méretű üregeket és csatornákat tartalmaznak, ahol a reagáló molekula a reakció számára kedvező konformáció felvételére kényszeríthető. Ilyen és ehhez hasonló eljárásokkal készített sztereoselektív katalizátorok előnye, hogy nemcsak a termékeloszlást lehet így szabályozni, hanem a termék molekulaszervezetét is.

A homogén katalízisnél az esetek döntő többségében a katalizátorok különböző átmenetifém-komplexek és fém-organikus molekulák, amelyek szerkezetének módosításával a katalizátor aktivitása változtatható, a kívánt szelektivitás eléréséhez.

A fémkomplex katalizátorok hatásfokának javítására irányuló törekvésekben olyan katalizátorok létrehozása a cél, amelyek molekuláris rendezettség lehetővé tenné az aktív centrumok tartós működését, a reagáló molekuláknak az aktív centrumokhoz való könnyű hozzáférést, és a termékek egyszerű és gyors eltávolítását. Ezért folynak kísérletek az aktív centrumoknak különböző hordozók felületén bizonyos rendezettséggel történő elhelyezésére, továbbá szerves kristályok molekuláris szerkezetébe történő beépítésre és különböző polimerekhez történő kapcsolásukra.

Az elektro- és fotokatalízis viszonylag fiatal ága a katalízisnek, amelynek lényege, hogy a kémiai folyamat az elektród és oldat határfelületén játszódik le. Az elektrokatalízisnél egy katalitikus aktivitással rendelkező elektródot alkalmaznak, amelynek felületét megfelelő kezeléssel úgy lehet alakítani, hogy az adott reakció lejátszódását segítse elő. A fotokatalízisnél elektródként félvezetőt használnak, amely a fény abszorpciója révén indukál kémiai reakciót. Alkalmazási lehetőségek között — a klórgyártás, a félvezető ipar, napenergia tárolása, hidrogén és oxigén előállítása vízből, metanolé szén-dioxidból és vízből — említhető. Nagybonyolultságú molekuláris rendszerek vizsgálata során szerzett tapasztalatok alapján már bonyolult nagy molekulák szintézise és szerkezeti tulajdonságaik kívánt célnak megfelelő szabályozása megvalósítható. Mindezek felhasználásával egyre ígéreteesebbek és fontosabbak azok a kutatások, amelyek célja olyan katalizátorok előállítása, amelyek az enzimekhez hasonlóan működnek. Közismert, hogy a természetes enzimek mint biológiai katalizátorok több reakció lejátszódásában fontos szerepet töltenek be. Hátrányuk, hogy viszonylag alacsony hőmér-

sékleten használhatók, és ezért nagyon sok, számunkra fontos reakciónál, mondhatni a vegyipari termékek zömének előállításánál nem használhatók.

Az enzimekatalízis lényegéről, amelyet a természet megvalósít, ma már viszonylag kielégítő ismereteink vannak. Ez abban áll — bizonyos egyszerűsítéssel fogalmazva —, hogy a természet a molekula felületét egy adott specifikus reaktánsra szabva alakítja ki. Ez a felület a reagáló keverékből a megfelelő molekulatípust választja ki és köti meg a felületen, ahol a kiválasztott molekulát arra kényszeríti, hogy egy megfelelő szerkezeti alakot vegyen fel. Amikor a reakciópartner a felülethez érkezik, a reakció lejátékszódásához szükséges feltétel biztosítva van.

E kutatások terén döntő lépés az enzimekhez hasonló méretű nagy molekulák szintézisének megoldása, méghozzá olyan felületi sajátossággal, amely képes a kívánt reagáló molekulát az előbbi módon megkötni. A kémiai folyamatok tulajdonképpen e nagyobb molekulák révén új típusú reakciók megvalósítását teszik lehetővé. Ennek egyik velejárója, hogy a kémikusnak sokkal nagyobb figyelmet kell fordítania — mint a múltban — a kémiai kötések természetére. A kémikus számára eddig a hidrogénkötés volt például az egyik megszokott kötéstípus, de nyilvánvaló, hogy más típusokat is figyelembe kell venni, és méghozzá azokat, amelyek ezeknek a nagy molekuláknak meghatározott alakokban történő képződését szabályozzák.

E néhány önkényesen kiválasztott példa segítségével kívántam érzékeltetni, hogy amíg a kémia kezdetben az anyagok előállítását, átalakítását, főleg empirikus tapasztalatokra építve valósította meg, addig a felhalmozódott tapasztalatok elméleti értékelése, ezek alapján megállapított törvényszerűségek segítségével és a kísérleti technika fejlődésével, az elemi történésekre vonatkozóan szerzett és szerezhető információk felhasználásával mindezt egyre inkább tudatos és tervszerű tevékenységgel valósítja meg napjainkban és még inkább a jövőben.

HOLLÓ JÁNOS, az MTA rendes tagja

DÉNES GÉZA, az MTA rendes tagja

A KÉMIA ÉS A BIOTECHNOLÓGIA KAPCSOLATAI

Az Európai Biotechnológiai Szövetség meghatározása szerint -- amit az IUPAC is átvett -- "a biotechnológia a biokémia, a mikrobiológia és műszaki tudományok olyan integrált alkalmazása, melynek célja mikroorganizmusok, szöveti sejtek vagy ezek alkotórészeinek alkalmazása ipari termelési célok elérésére" [1].

A biotechnológia nem panacea gazdasági problémák megoldására, de új technológiai lehetőség, melynek segítségével eddig csak kis mennyiségben nyerhető anyagok nagybani előállítása válik lehetővé, vagy eddig csak kémiai szintézissel előállítható anyagok új biotechnológiai úton történő termelése válik meg. Segítségével a "klasszikus" biotechnológiai eljárások hatékonysága is növelhető [2].

A biotechnológiai eljárások, ha a klasszikus vegyiparral hasonlítjuk össze azokat, egy sor szempontból hasonlóak, más szempontok szerint teljesen eltérőek. Hasonlóak, mivel a vegyiparból nőttek ki, specifikusak, mivel élő anyaggal -- legalábbis abból származó igen komplex katalizátorokkal: enzimekkel -- operálnak. Éppen utóbbi sajátosságuk miatt a kémiai iparokkal szemben egy sor előnyösebb, ill. hátrányosabb tulajdonsággal rendelkeznek.

Az 1. táblázatban a kémiai iparral szemben a biotechnológiai iparok előnyeit, a 2. táblázatban a hátrányait tüntettük fel [3].

A biotechnológia kémiai ipari használata biokatalizátorok alkalmazását jelenti különböző kémiai reakciók véghezvitelére. Vannak olyan vélemények, hogy néhány éven belül a jelenlegi kémiai ipari folyamatok 20%-át lehet bioreaktorokkal helyettesíteni, mert ez ötödére csökkenti az üzemi és berendezési költségeket és legalább felére az energiaköltségeket.

A biotechnológiának a kémiai iparral szembeni hátrányai, ill. a termelő törzsek produktivitása rekombináns DNS technikával nagymértékben lesz javítható. A biotechnológia felhasználásának ma még legnagyobb akadálya az, hogy az enzimeket nagy mennyiségben ipari célra általában drága előállítani, de a biológia legújabb eredményei optimistává teszik a szakembereket.

1. táblázat

A biotechnológiai iparok előnyei

1. Több- (sok-) lépéses kémiai reakciók játszódhatnak le ugyanabban a reaktorban, a vegyületeknek biológiailag aktív formáját hozva létre (sztereospecifikus anyagok);
2. Normális, "szelíd" reakciókörülményekkel operálnak (alacsony hőmérséklet – kivéve a sterilizést, kis nyomás, nem extrém pH tartomány);
3. Vizes közegben játszódhatnak le a folyamatok (legalábbis a biológiai elem; az izolálás-tisztítás eljárásai nem feltétlenül);
4. Olyan bonyolult szerkezetű anyagok szintézise történik meg, amelyek klaszikus kémiai reaktorokkal csak igen bonyolultan, drágán vagy egyáltalán nem valósíthatók meg;
5. Viszonylag olcsó anyagokkal dolgoznak (pl. a hazai fermentációs ipar nem igényel import alapanyagokat, míg a szintetikus gyógyszeripar intermedierei jórészt importból származnak).

2. táblázat

A kémiai iparral szemben felvonultatható hátrányok

1. Gyakran kisebb térfogat/idő hatékonysággal dolgoznak;
2. Gyakran soklépéses és (ezáltal) drága izolálási-tisztítási lépések szükségesek a termék kinyerésére;
3. Legtöbbször steril működést igényelnek;
4. A felhasznált természetes eredetű nyersanyagok minősége igen változó lehet, és ez sokszor nagyon flexíbilis technológiát igényel;
5. Sok szennyvíz és egyéb hulladék keletkezik;
6. Az élő rendszer komplexitása következtében az anyag- és hőátadási viszonyok bonyolultak és léptékük nehezen követhető;
7. A biológiai fluktuáció következtében a nagyszámú és egymást kölcsönösen befolyásolható paraméterek a szabályozást nehezé teszik.

Vegyí anyagok ezimes reakciókkal való szintézisének kezdetét 1948-ra tesszük, amikor Horváth és Krámlí Tihanyban koleszterinből mikrobiológiailag 7-OH-koleszterint állítottak elő [4]. Azóta a legkülönbözőbb vegyipari célokra használják az enzimkatalizátorokat; az alapanyag természetes anyagoktól kiindulva fosszilis alapanyagokig minden lehet. Nagyon gyakran kémiai és enzimes szintéziseket kombinálnak egy-egy termék előállítására.

A katalizálendő reakció szerint az enzimes reakcióknak 6 típusát különböztetjük meg. A 3. táblázatot a kémiai célra felhasználható japán enzim-szabadalmakat mutatja (1983--84) [5]. Oxidoreduktázokat, hidrolázokat és liázokat felhasználó reakciók az összesnek kb. 88%-át teszik ki. Kereskedelmi termék még nem sok van, de rengeteg a folyó kísérlet: alkánokból és alkénből karboxilsavak előállítása, gyógyszerek és agrokémiai nyersanyagok sztereospecifikus előállítása, amidok sztereospecifikus hidrolízise. Mivel így optikailag aktív anyagokat lehet nyerni, előtérbe került aminosavak előállítása. Fontosak lehetnek az aminosavak racemizálásával és izomerizációjával kapcsolatos reakciók.

3. táblázat

Kémiai célra felhasználható enzimszabadalmak
(Japán 1983--84)

| Enzim-csoport | Részarány | Példa a főbb reakciókra |
|-----------------------------|------------------------------|--|
| 1. Oxidoreduktázok | 29% oxidáció 12% redukció | Alkánból, alkénből, dikarboxilsav és alkohol előállítás; Opt. aktív béta-hidroxisav előállítás; Szteroidok pozíció-szelektív oxidálása és hidroxilezése; Ketonok aszimmetrikus redukciója |
| 2. Transzferázok | 3% | L-szerin szintézise |
| 3. Hidrolázok | 32% | Észter- és amid aszimmetrikus hidrolízise |
| 4. Liázok | 15% | L-fenilalanin, L-triptofán, L-cisztein előállítása |
| 5. Izomerázok | 5% | Aminosavak racemizálása |
| 6. Ligázok (szintetázok) | 4% | Glutation szintézise |
| Összes: | 100% | |

4. táblázat

Bioreakciókkal helyettesíteni kívánt kémiai reakciók
(A Japán ipari Technológiai Szövetség felmérése alapján)

| Reakció módja | Részarány % | Példák a reakciókra |
|------------------------|----------------|---|
| Oxidációs reakció | 44% | A) Benzolgyűrű → fenolszármazékok B) Alkilén → epoxid → glikol C) Alifás szénhidrogén → zsírsav D) Butadién → tetrahydrofurán E) Ciklohexanol → adipinsav |
| Kondenzációs reakció | 17% | A) Szén-monoxid és hidrogén → alkán → olefin → glikol B) Metanol → glikol |
| Szubsztitúciós reakció | 8% | A) Benzolgyűrű → anilin → halobenzol B) Alkán → aminosav |
| Addíciós reakció | 5% | A) Olefin → alkohol → alkilamin → zsírsav |
| Egyéb | | |
| (hidrolízis, | 10% | A) Akrilklorid → arilalkohol → glicerín |
| biomassza, | 8% | B) Biomassza → olefin → zsírsav → monoszaharid |
| hulladék regenerálás) | 8% | C) Ipari hulladékok (gumi, gyanta stb.) → hasznos anyagok |
| Kémiai alapanyagok | 95% | |
| Finom kemikáliák | 5% | |

5. táblázat

Biotechnológiában alkalmazott hidrolázok katalizálta reakciók

| Kiindulási anyag | Termék | Enzim |
|---|--|--------------------|
| N-acil-DL-aminosav \longrightarrow | L-aminosav + N-acil-D-aminosav | Aciláz |
| DL- α -amino- ϵ -kapolaktam (ACL)/ + H ₂ O \longrightarrow | L-lizin + D- α -amino- ϵ -kapolaktam | L-ACL-hidroláz |
| DL-5-szubsztituált hidantoin + H ₂ O \longrightarrow | N-karbamoil-D-aminosav | Dihidropirimidináz |
| DL-5-p-hidroxifenilhidantoin + H ₂ O \longrightarrow | N-karbamoil-D-p-hidroxifenilglicin | Dihidropirimidináz |
| Penicillin G + H ₂ O \longrightarrow | 6-aminopenicillánsav + fenilecetsav | Penicillin-aciláz |
| Akrilnitril + H ₂ O \longrightarrow | Akrilamid | Nitril-hidratáz |

6. táblázat

Biotechnológiában alkalmazott liázok katalizálta reakciók

| Kiindulási anyag | Termék | Enzim |
|--|-----------------|-------------------------|
| Fumársav + NH_3 \longrightarrow | L-aszparaginsav | Aszpartáz |
| Fumársav + H_2O \longrightarrow | L-almasav | Fumaráz |
| Transz-fahéjsav + NH_3 \longrightarrow | L-fenilalanin | Fenilalanin-ammonialiáz |
| Indol + piroszölősav + NH_3 \longrightarrow | L-triptofán | Triptofanáz |
| Pirokatehin + piroszölősav + NH_3 \longrightarrow | L-dopa | Tirozináz |
| 3-klór-D-alanin + H_2S \longrightarrow | D-cisztein | D-kloralanin liáz |

A transzferázt és ligázt felhasználó reakciók is kedvelt bioreakciók, de a koenzim visszajuttatása a reakcióelegybe problematikus. Ezért egyelőre csak a glutation szintézise az ilyen típusú megvalósítható reakció.

Ismert, hogy a kémiai szintézisben az oxidációs reakcióknál a kitermelés rendszerint igen alacsony, jelentős a hőképződés és igen sok a melléktermék. Nem véletlen tehát, hogy a mellékelt japán összeállítás szerint (4. táblázat) [6] a bioreakciókkal helyettesíthető kémiai reakciók 44%-a ilyen típusú, a kondenzációs reakciók csak 17%, a szubsztitúciós reakciók 8%, az addíciós reakció 5%, míg a biomasszához, illetőleg a hulladékregeneráláshoz kapcsolódók 8-8%-ot tesznek ki. A prognózis szerint vegyialapanyagok a kinyerhető termékek 95%-át, finomkémikáliák 5%-át adják. A következő generációs termékek nagy része azonban már közvetlen kereskedelmi cikk lesz. Mivel az új termékeknél nagy a hozzáadott érték, igen valószínű a jelentős fejlődés e csoporton belül.

A hidrolázoknál vízfelvétellel hasad a molekula (5. táblázat). A reakció nem igényel drága ÁTP-t, koenzimet; jelenleg ez az iparilag legszélesebb körben felhasznált enzimcsoport: L- vagy D-aminosavakat állítanak így elő. Idetartozik az alfa aminopenicillánsav, a 7-aminocefalosporánsav enzimes előállítás. Technológiailag nemrég megvalósított érdekes reakció akril-amidnak akrilnitrilből való enzimes előállítása.

A liázok felhasználásakor (6. táblázat) az enzim a szubsztrátból vagy hidrolízis nélkül szabadít fel ammóniát, vizet, karboxil csoportot, hogy kettős kötések alakuljanak ki, vagy az ellentétes reakcióban a kettőskötéshez

7. táblázat

Biotechnológiában alkalmazott izomerázok katalizálta reakciók

| Kiindulási anyag | Termék | Enzim |
|---|---|----------------------------------|
| D-xilóz → | D-xilulóz | Xilóz izomeráz |
| D-glukóz → | D-fruktóz | Glukóz izomeráz (xilóz izomeráz) |
| D- α -amino- ϵ -kaprolaktám → | L- α -amino- ϵ -kaprolaktám (L-lizin) | Racemáz |
| DL-2-amino- Δ^2 -tiazolin- -4-karbonsav (ATC) + 2H ₂ O → | L-cisztein + NH ₃ + CO ₂ | ATC-racemáz |

8. táblázat

Steril fermentációval előállított termékek

| Termékcsoport | Termék | Termékcsoport | Termék |
|--------------------|--|---|--|
| Szerves oldószerek | Etanol Butanol Aceton Glicerín | Antibiotikumok | Béta-laktám- antibiotikumok, Amino- és peptid- antibiotikumok, Szénhidrát-antibiot., Tetraciklinek, Nukleozid antibiot., Aromás antibiot. |
| Szerves savak | Citromsav Ecetsav Tejsav Kojisav | Anyarozs-alkaloidok | |
| Poliszaharidok | Dextrán Xantán Pullalán | Enzimek | Amilázok Glükózizomeráz Proteázok Lipázok |
| Aminosavak | L-glutaminsav L-lizin L-aszparaginsav Glicin | Hormonok szteroidok biotranszformációjával | 11-hydroxyprogesteron Cortisol Prednisolon |
| Nukleozidok | 5'-IMP | Hormonok génátvitellel | Inzulin |
| Nukleotidok | 5'-GMP | Érckilúgozás | Réz, urán |
| Vitaminok | B-12 vitamin B-2 vitamin Beta-carotinoidok Aszkorbinsav | Immunológia | Ellenanyagok |

9. táblázat

A rekombináns DNS technológia lehetőségei 2000-re
(Genex szerint)

| Termékcsoport | Vegyületek száma | Jelenlegi forgalmi érték milliárd \$ | rDNS technológia hányada % | Növekedés milliárd \$ | rDNS technológiával gyártott érték 2000-re milliárd \$ |
|---------------------|------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------|--|
| Aminosavak | 20 | 1,7 | 100 | 0,7 | 2,4 |
| Vitaminok | 10 | 0,68 | 60 | 0 | 0,43 |
| Enzimek | 50 | 0,3 | 66,6 | 0,3 | 0,5 |
| Szteroid hormonok | 20 | 0,38 | 34 | 0 | 0,13 |
| Peptid hormonok | 10 | 0,26 | 100 | 1,0 | 1,26 |
| Vírus antigének | 15 | 0 | 0 | 0,2 | 0,2 |
| Rövid peptidek | 2 | 0,01 | 100 | 2,0 | 2,01 |
| Nukleotidek | 2 | 0,07 | 100 | 0 | 0,07 |
| Különböző proteinek | 5 | 0,3 | 100 | 1,0 | 1,5 |
| Antibiotikumok | 80 | 4,2 | 47 | 0 | 2,0 |
| Gén-készítmények | 3 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 |
| Peszticidek | 5 | 0,1 | 100 | 0,1 | 0,2 |
| Petrokémiai anyagok | 270 | 36,0 | 19 | 18,0 | 25,0 |
| Gázok | 3 | 44,0 | 0 | 2,4 | 2,4 |
| Ásványi anyagok | 5 | 37,0 | 4,8 | 0 | 1,8 |
| Összesen | 500 | 125,0 | | 26,0 | 40,0 |

ilyen csoportokat kapcsol. Ahogy a táblázat mutatja, itt is sok iparilag realizált reakció van: L-aminosavak előállítása, L-DOPA, D-cisztein. A triptofánt -- mint ismeretes -- takarmányadalékként használják; a fenilalanin pedig a most elterjedőben lévő mesterséges édesítőszernek, az aszpartámnak az alapanyaga. Mint a hidrolázoknál, úgy a liázoknál sincs szükség ÁTP-re vagy koenzimre.

Az izomerázok közül (7. táblázat) a glukóz-izomeráz és a racemáz a legismertebbek. Szabadegyházán is rögzített glukozizomeráz reaktorral állítunk elő glukózból fruktózt.

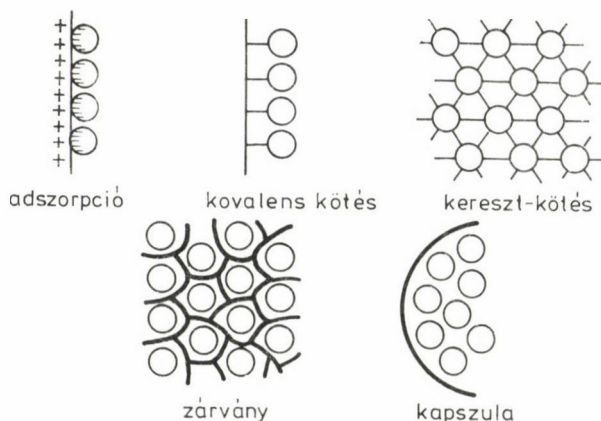
A jelenleg biotechnológiával, steril fermentációs körülmények között iparilag nyerhető termék-csoportokat, ill. termékeket állítottuk össze a 8. táblázatban.

A 9. táblázatot a Genex cég elnöke mutatta be Thatcher asszonynak, Anglia kémikus miniszterelnökének [7]: 20 éven belül az alapanyagoknak kb. 125 milliárd dollárt kitevő csoportjából 40 milliárd dollárnyit fognak rekombináns DNS technológiával előállítani; ez már ma is mintegy 14 milliárd dollárt tesz ki. A 40 milliárd dollár értékű anyag megtermeléséhez véleményük szerint 24 milliárd szükséges beruházásra, licenc beszerzésre, kutatásra; a nyereség becslésük szerint évi 3,5 milliárd dollár lesz.

A biotechnológia és a kémia szoros kapcsolatát jelentheti a fontosságában egyre növekvő sejt-, ill. enzimimmobilitás. Amennyiben sem a kiindulási anyag, sem a belőle keletkezett termék nem vesz részt az átalakítást katalizáló enzimet tartalmazó sejt intermedier anyagcseréjében, akkor izolált enzimek helyett sejtek is alkalmazhatók enzim-technológiai célra.

Rögzítésre természetes vagy szintetikus polimereket szokás alkalmazni. A sejtrögzítés különböző módszereit az 1. ábra mutatja. Sejtrögzítéskor megváltoznak azok a reakciókinetikai paraméterek, melyeket a polimeren keresztül történő szubsztrát- és termékdifúzió befolyásolni tud. Megfelelő körülmények biztosításával az ilyen rendszerek aszeptikus viszonyok között több héten keresztül megbízhatóan működnek. A keletkező termék elválasztástechnikai problémái (tehát a tisztítás) azért egyszerűbbek, mert kisebb számú és mennyiségű szennyezőanyag képződik.

Ha a sejtek rögzítése permeabilitás, káros mellékreakciók vagy egyéb okok miatt nem oldható meg, akkor immobilizált enzimeket szoktak alkalmazni. Az enzimrögzítés -- az esetek többségében -- kovalens kötés az enzim, ill. a hordozó funkcionális csoportjai között, vagy adszorptív a hordozó részecskéihez. Alapvető kémiai kérdés annak a hordozónak, ill. kapcsolási reakciónak a megtalálása, ami -- az enzimaktivitás megtartása mellett -- a leghosszabb ideig stabil immobilizált készítményt biztosít. A hordozó megválasztása dön-



1. ábra. A sejt-immobilizálás különböző módszerei

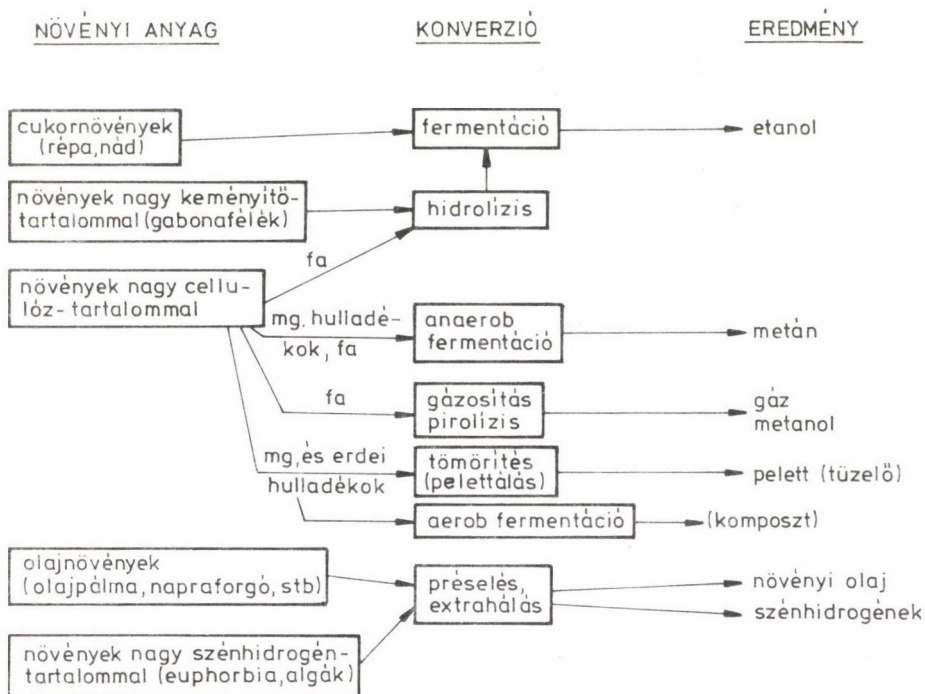
tően befolyásolja a méretnövelés lehetőségeit, költségét, a bioreaktor típusát. A rögzített enzimekkel végzett termelési eljárások szelektivitása, hozama extrém magas, így várhatóan ez lesz a biotechnológia egyik legdinamikusabban fejlődő területe.

Élő mikroorganizmusokat felhasználó biotechnológiai folyamat optimalizálásának egyik alapvető mozzanata a mikroorganizmusok növekedését és/vagy a termék képződését biztosító megfelelő összetételű táptalaj megkeresése.

A szubsztrátok közül legköltségesebb a szén-, ill. az energiaforrás. Hazánkban a biomassza erre kiváló lehetőséget biztosít. Akadémiánkban a magyar agroökológiai potenciált felmérő bizottsága megállapította [8], hogy az évi növényi szárazanyag termelés közel 55 millió tonna, mely meghaladja a szén, olaj, vasérc, nyersvas, nyers- és hengerelt acél, bauxit, cement és égetett téglák össztermelését.

A következő 2. ábra azt mutatja, hogy a növényi anyagokból konverzióval milyen termékeket lehet előállítani, melyek kivétel nélkül a biotechnológia szubsztrátjai lehetnek.

Az etanol a vegyipar egyik jövőbeni legfontosabb alapanyaga lehet [9] és egyik legígéretesebb biotechnológiai szén/energia forrás. Fermentációs előállítás az emberiséggel egyidős. Cukorból, ill. keményítőtartalmú alapanyagokból előállítás közismert régi technológia, de 150 éves az a vágy is, hogy cellulózt is glükózzá konvertáljunk. Itt a kémia és biotechnológia összefogása adja majd a megoldást. Számításaink szerint a híg lúggal vagy nagy nyomáson előkezelt cellulóz enzimikus hidrolízisének költségei már ma is kisebbek a keményítő enzimikus hidrolíziséénél, de ezt az eljárást az ismételt



2. ábra. Biomassza konverziója energiává

fel nem használható nagy tömegű enzim egyelőre drágítja [10]. Remény van arra is, hogy rövidesen megvalósulhat hemicellulózok enzimes degradálásával "pentóz-alkohol" nagyüzemi gyártása is.

Az etanol fermentáció "újra felfedezése" egy sor kifejezetten műszaki-kémiai problémát vetett fel. Olyan új megoldások születtek, mint a vákuumban végzett fermentáció, dialízis fermentáció (amikor a mikroba termékgátlást okozó anyagcsere-termékeit folytonosan távolítják el a rendszerből), vagy a hexános (ún. azeotróp) fermentáció. A gyakran szükséges vízmentes alkohol pedig a desztillációs és extrakciós kutatásoknak adott nagy lendületet.

A biotechnológiai eljárásoknak laboratóriumiról ipari szintre történő méretnövelése hasonlíthatatlanul összetettebb feladat, mint a kémiai eljárásoké [3]. A kémiai iparban elfogadott elv, hogy a laboratóriumi körülmények között optimálisnak bizonyult valamennyi környezeti tényezőt — a növelt méretkörülmények között is — azonos szintre kell állítani. Ez az elv azonban a biotechnológiában nem teljesíthető minden feltételt illetően, még a hagyó-

mányos keverős reaktorok esetében sem, hiszen pl. az oxigén abszorpciós ko-efficient méretnövelésű idemként választva megváltozhat a keverőn ébredő nyíró feszültség és ez máris más növekedési feltételeket teremt, pl. egy nyírásra érzékeny fonalas gomba számára. Még nehezebb a helyzet az újabb típusú bioreaktorok (hurok-, jet-reaktorok stb.) esetében, ill. a mikroorganizmusoknál érzékenyebb növényi és állati sejt- és szövettenyészetek fermentációba való bevonásával. Tehát a vita még azon is folyik, hogy melyek a léptéknövelés során alkalmazandó azonos szinten tartandó fontos paraméterek. A műszaki-kémiai kutatások tehát — bár kevésbé látványosak — mégis meghatározó tényezői a biotechnológiai eredmények ipari, termelési megvalósításának.

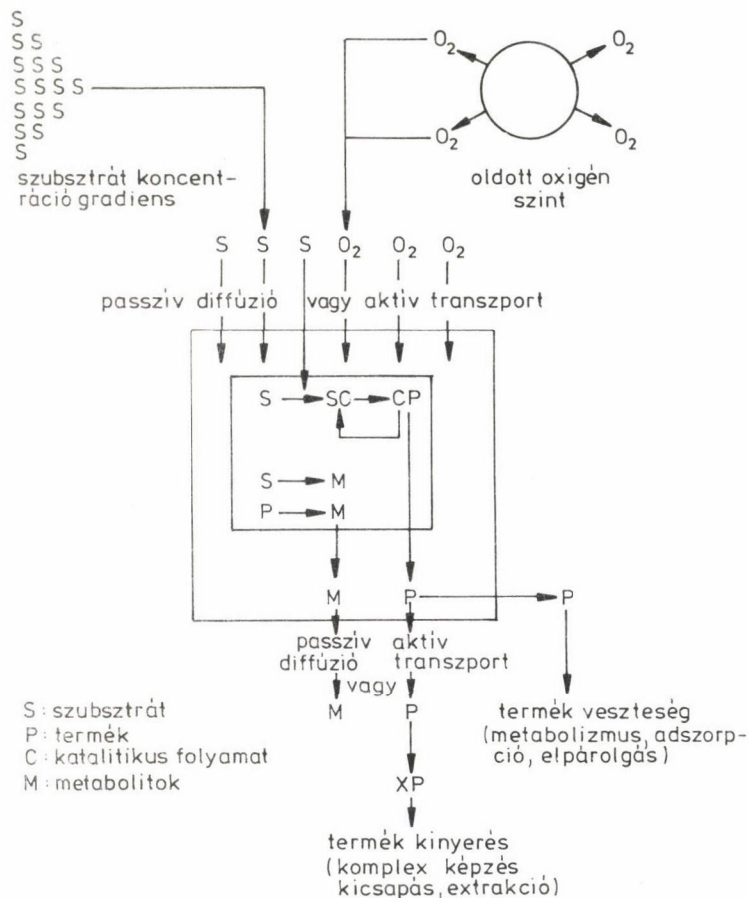
A biotechnológia és a kémia között igen fontos kapcsolat a rendszerek folytonos ellenőrzése. A probléma összetettségét a mellékelt 3. ábrán jellemezzük: milyen diffúziós jelenségek játszódnak le izolált sejten, mikrobiális aggregátumon, ill. immobilizált rendszeren belül. Ugyanakkor nyilvánvaló, hogy a folyamat kézbe tartása érdekében mindezt műszeresen követni kellene.

Hogy a klasszikus vegyipari technológia és a biotechnológia között a folyamatok nyomkövetésében milyen különbség van, azt a 4. ábra mutatja [11, 12]. A fermentációs közeg három-, ill. négyfázisú diszperz rendszernek tekinthető. A vizes közegben szuszpenzióként lebegő mikroorganizmusokon kívül jelen van a habgátlóként adagolt olaj, valamint a sejtek légzéséhez szükséges levegő buborékjai is. Ezen kívül az ipari tápoldatok gyakran tartalmaznak természetes eredetű őrleményeket (kukoricaliszt, szójadara stb.), ami tovább növeli a szilárd fázis arányát.

A fázisok viselkedését a különböző szinteken különböző tudományok módszereivel vizsgálják. Az egész reaktor szintjén a vegyipari műveletek (a keverés, az anyagátadás, reológia) leíró módszereit használják. Az egyedi részecskék szintje a fizikai kémia, kolloidika eszközeivel közelíthető meg. Mindezekből összeállítható egy úgynevezett reaktor modell, amely leírja a fázisok makroszkopikus viselkedését.

Nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy egy-egy folyamat végső célja a sejtek anyagcseréjének valamely terméke, ezért behatóan vizsgálni kell a biológiai alrendszert is. Makroszkopikusan eltekinthetünk a sejten belül történetekről, vizsgálhatjuk változásait, hisz ezek az adatok kapcsolatba hozhatók a termékképzéssel, így a folyamatirányítás alapjául szolgálhatnak.

A biológiai alrendszerre felállított biológiai modell és reaktor közötti kapcsolatot az a feltételezés teremti meg, hogy a mikroorganizmus életfolya-

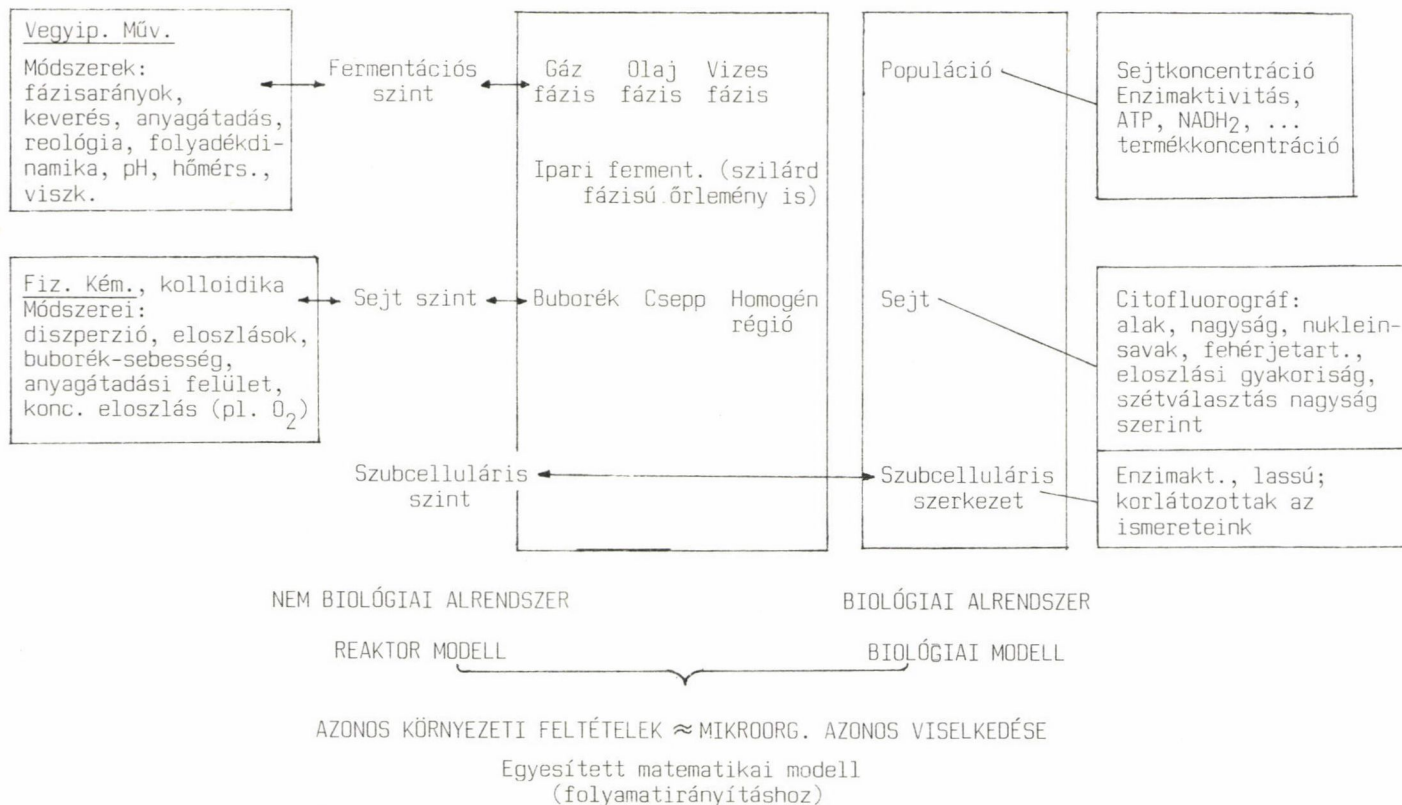


3. ábra. Izolált sejten, mikrobiális aggregátumon és immobilizált rendszeren belül lejátszódó diffúziós jelenségek

matainak működését a környezet határozza meg. Eszerint azonos környezeti feltételek között a mikroorganizmus azonos módon viselkedik. A teljes rendszerre vonatkoztatott egyesített matematikai modell lehet a folyamatirányítás alapja.

A kémiai analízis feladata az egyes fázisok összetételének vizsgálata, és mivel az elemzés a folyamatirányítást szolgálja, valós idejű on-line méréstechnika kialakítása a cél.

Az első nehézséget a jelenlévő komponensek nagy száma és sokfélesége jelenti. A folyadékfázisban jelen van a tápoldat valamennyi anyaga: a szubsztátok, az anyagcsere intermedierje és a termék az ásványi ionoktól kezdve a



Cél: egyes fázisok összetételeinek vizsgál., on-line méréstechnika kialakítása; Fermentor-interface műszer (komputer)
Nehézség: komponensek nagy száma, sokfélesége (szelektív, zavaró hatásokra érzéketlen anal. módszer); detektálás előtt elválasztás; steril körülmények (beépített érzékelőknél is zártság, sterilizálás elviselése); szubcelluláris szinten: biokémiai ismereteink korlátozottsága.

4. ábra. Műszerezés, automatizálás (a BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tsz és a Lipcsei Biotechn. Intézet szerint)

| ÉRZÉKELŐK | VEGYÜLET |
|-------------------------|--|
| Ionszelektív elektródok | NH_4^+ , Ca^{++} , K^+ , Na^+ stb. |
| Enzimelektródok | Tejsav, piroszőlősav, glükóz, etanol, formaldehid, aminosavak |
| Enzimtermisztorok | Cefalosporin, penicillin, etanol, galaktóz, szaharóz, cellobióz, laktók (laktáz, glükóz-oxidáz, kataláz) |
| Enzimtranzisztorok | MOS (metal-oxid-szemikonduktor): NH_3 , H_2 , H_2S , aceton, butanol, indol, hangyasav, formaldehid stb. alkohol, ecetsav -- on-line |
| | FET (távvezérelt tranzisztorok): ionizáló speciesekre érzékenyített (INFET), kémiai reagensre érzékenyített (CHEMFET), enzimmel egyesített (ENFET) |

Fejlesztési irányok: enzim termisztorok és -tranzisztorok, nagy T^0 -optimumú enzimek (stabilitás), immunspecifikus elektródok

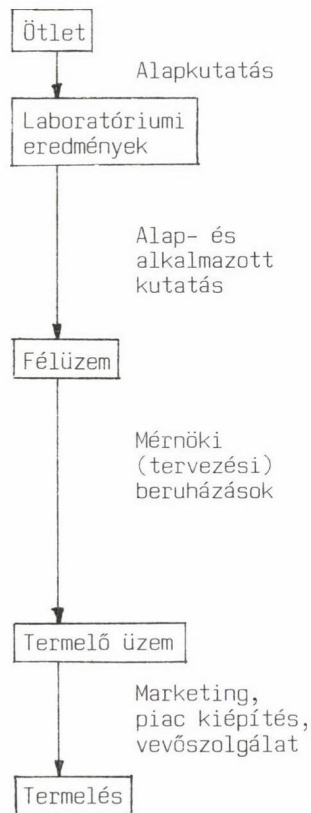
5. ábra. Szelektív, nem univerzális műszerek
(Nyeste, Pécs, Szigeti, Pungor jr., Holló szerint).
1 vegyület -- 1 érzékelő. Nincs (ritka) on-line kapcsolat

| MŰSZER TÍPUS | ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK |
|---|--|
| Optoelektronikai berendezések (száloptika-fotodióda) | Közvetlen (fluoroforikus vegyületek): NADH_2 , tetraciklin, ...sejt konc. Közvetett (szuszceptor): pH, oldott oxigén, ... (Br-krezolzöld membrán) |
| Tömegspektrométer (MS) | Gázfázis: O_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 , metanol, etanol, propanol, acetone, butanol Folyadékfázis: O_2 , H_2 , CO_2 , alfa-ketoglutársav, piroszőlősav, fenil-acet-sav, penicillin |
| Citofluorográf | Sejtnagyság, nukleinsavak (DNS, RNS, plazmid), fehérje, viabilitás, intracellularis pH, sejtosztályozás |
| Autoanalizátor | PO_4 , SO_4 , NH_3 , karbamid, glükóz, penicillinek, fehérje Enzimek: proteáz, amiláz stb. |
| Gázkromatográf | O_2 , etanol, metanol, acetone, butanol, propén, butén |
| HPLC FPLC | Alkoholok, glükóz, nem illó zsírsavak, penicillin, antibiot. komponensek Hormonok, proinzulin, albumin (polinukleotidok, polimerek) |

Egyebek: hangrezonanciás denzitométer: sejtkonc.; mágneses induktív cella: sejtkonc., viabilitás; közeli infravörös reflexió: alkohol, sejtkonc., antibiotikumok; derivatív spektrofotometria: acetanilid

6. ábra. Univerzális, on-line, diszkrét elemzők
(Nyeste, Pécs, Szigeti, Pungor jr., Holló szerint).
Nem folytonos mérés — komputer-frekvencia (mp, sec) — ferment, időállandó

INNOVÁCIÓS CIKLUS FÁZISAI



EREDMÉNY

Szabadalmak,
begyakorlás
labortermék

Technikai és
technológiai
dokumentáció

Alapok a beruházási
dokumentációhoz

Adatok a mennyiségi
termeléshez,
minőségsspecifikáció

A tervezett kapacitáshoz
a berendezés

Bevétel

RIZIKÓ FAKTOR

1

10^x

100^y

1000^z

SZÜKSÉGES FORRÁSOK, INFRASTRUKTÚRA

Labor berendezés

Félüzemi berendezés

Kiépítés a megfelelő
infrastruktúrával

7. ábra. Egy új biotechnológiai eljárás megvalósításának lépései

fehérjéig. Ilyen körülmények között kell megtalálni a kellően szelektív, zavaró hatásokra érzéketlen analitikai módszereket, vagy a detektálás előtt elválasztási műveleteket kell alkalmazni.

A második nehézséget az okozza, hogy a fermentációs folyamatok túlnyomóan steril körülmények között játszódnak le. Tehát a beépített érzékelőknek biztosítani kell a készülék zártságát és el kell viselniük a sterilizálás hőmérsékletét, nyomását.

Az on-line fermentációs analitikában két osztályozású kritériumot lehet felállítani. Vannak olyan érzékelők (5. ábra) [13], amelyek szelektíven egyetlen komponens mérésére alkalmasak, ilyenkor minden mérendő paraméterhez új eszközt kell kifejleszteni. Ide sorolhatók pl. a szelektív elektródok, az enzimhatás specificitásán alapuló elektromos eszközök.

A másik csoportba azok a műszerek sorolhatók (6. ábra), melyek univerzálisak abban az értelemben, hogy több komponens mérésére alkalmasak [14]. Újabb irányzat, hogy nem az eszközt fejlesztik, hanem az adott eszközre az új mérési módszereket.

A biotechnológia analitikai problémái megoldásában a kémikusoktól a to-vábbiakban is nagy segítséget várunk.

Befejezésük egy UNESCO Workshop alapján [15] — melynek én is tagja voltam — bemutatom azokat a lépéseket (7. ábra), melyek egy biotechnológiai ötlet felmerülésétől a termék teljes kifejlesztéséig folynak, az egyes lépések eredményét, a rizikó fokát. Azt hiszem — ezt az ábra is világosan mutatja —: valóban szoros az összefüggés a biotechnológia és a kémia különböző ágai között.

Három évvel ezelőtt, amikor az Akadémia közgyűlése a biológiai tudomány állását tárgyalta, mint egyik felkért hozzászóló azzal fejeztem be referátumomat, hogy a biotechnológia ma olyan állapotban van, mintha szél nélkül a-karnánk vitorlázni. A kémia mint egyik társtudomány nemcsak új termékein keresztül lehet hasznélvezője a biotechnológia eredményeinek, hanem maga is hozzásegíthet ahhoz, hogy legyen szél és azt tudatosan használjuk is fel.

IRODALOM

1. Houwink, I. H.: Realistic View on Biotechnology. Europ. Fed. of Biotechn. Frankfurt/M. Sept. 1984.
2. Dénes G., Holló J.: Élelmezési Ipar 40, 8, 181—186 (1986).
3. Holló J., Nyeste L., Sevelle B.: Magyar Tudomány 24, 11, 813—822 (1983).

4. Krámlí A., Horváth J.: Nature 162 (1948) 619, 163 (1949) 219.
5. Maseo Hasegawa: CEER (Chem. Economy and Eng. Review) 17, 1--2, 26--35 (1985).
6. Data by Japan Ind. Techn. Ass. (JITA) (1983).
7. SCRIP: 574. sz. 1981. márc. 18. p. 8.
8. Láng I., Csete L., Harnos Zs.: A mezőgazdaság agroökológiai potenciálja az ezredfordulón. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1983.
9. Holló J.: Magyar Tudomány 26, 7--8, 510--525 (1981).
10. Réczey K., László E., Holló J.: Starch/Stärke 38, 9, 306--310 (1986).
11. Pécs M., Szigeti L., Nyeste L., Holló J.: ACOFoP Symp. Paris, 12--13. Nov. 1986.
12. Schmidt A.: Acta Biotechn. 3, 2, 171--176 (1983).
13. Holló J., Nyeste L., Pécs M.: Szoc. országok IV. Biotechn. Symp. Várna, 1986. máj.
14. Pécs M., Szigeti L., Lovrecz Gy., Pungor E. jr., Nyeste L., Holló J.: J. Int. Chem. 7, 1, 8--19 (1985).
15. UNESCO Workshop in the Field of Biomass Production and Utilization. Prague 4--8. Nov. (1985).

JOBST KÁZMÉR, az MTA levelező tagja

A KLINIKAI KÉMIA HELYZETE, FEJLESZTÉSI CÉLKITŰZÉSEK

Az analitikai kémia azon alkalmazott specialitásáról szólok, mely kémiai módszerekkel vizsgálja az egészséges és kóros individuumot. A folyton és dinamikusan változó, de jól regulált élő szervezetből vett minták elemzése több vonatkozásban eltér a hagyományos analitikától. Mindenekelőtt abban, hogy egyrészt az élő szervezetben keres és vizsgál nyomelemnyi nagyságrendű bioorganikus és anorganikus molekulákat, másrészt esetenként az ún. "natív" állapot megtartása döntően befolyásolhatja a vizsgálat biológiai és gyakorlati értékét, eredményességét.

A hazai klinikai kémiai laboratóriumok feladata is négy pontban foglalható össze:

- 1.0. A betegellátást szolgáló rutin, tömeges vizsgálatok gyors és megbízható ellátása,
- 2.0. A szakma igényes fejlesztése alkalmazott kutatási szinten,
- 3.0. Biocentrikus alapkutatási irányok kijelölése és művelése.

Külföldön az első megoldott, a második fejlesztése nem klinikai rutin, hanem a gyári kutató laboratóriumokban történik, a harmadik egyetemi feladat volna nálunk is, mint

4.0. a diplomás utánpótlás.

1.1. A betegellátási rutin ma nálunk közel 106 M/évi vizsgálattal talán a legfrekvenciáltabb analitikai szféra, melynek jó fele, 55 millió definitíven kémiai vizsgálat. Hazai műszerezettségünk legfeljebb 30%-ban közelíti az átlag európaiat, amit élő munkával pótol. Nyilvánvaló, napi 2--4000 vizsgálatot nem lehet így időre, 6 órán belül színvonalasan elvégezni. A mennyiségi mutatók ugyanakkor nem fedik fel a hazai laboratóriumok szűk vizsgálati spektrumát. Az egy betegre eső átlag 10 kémiai vizsgálat (nyugaton 25) legfeljebb százfajta vizsgálatból ered. Ugyanakkor feltételek hiányában az igényes, még a kis, 10 Å-ös molekulatartományba eső specialitásokat sem végezzük. Diagnosztikánk színvonala tehát mennyiségében, de a nagyobb baj, minőségében és spektrumában messze elmaradt a ma elvárható igényektől és lehetőségektől. Nem megoldott az

1.2. az enzimaktivitás folyamatos, kinetikus mérése,

1.3. a gyógyszer szint követés,

1.4. az elektroanalitika,

1.5. nyomelemek mérése.

1.6. Az aminosav elemzés hozzátartozik minőségi rutin betegellátáshoz — másutt. Lemaradásunk klinikai kémiai vonalon országosan szerény becslés szerint is, csak a megyei centrumokat véve figyelembe, 10 év, amihez csatlakoznak a személyi problémák. A helyzet pár éven belül exponenciálisan tovább fog romlani. A számítástechnika alkalmazására több mint 10 éve megtörtént az első kezdeményezés. A helyzet lényegileg nem változott. Egy biztos, elsősorban rugalmas archiválást szolgálhat, a számítógép vezérelt kémiai diagnózis illúzió, mi több — naivitás.

2.0. Fejlesztés.

Az ismert kismolekulák analitikája kémiai oldalról jószerivel megoldott. A hagyományossal szemben a "szárazkémia" itt még áttörést hozhat, elsősorban a "bed side" diagnosztikában. Nem kizárt azonban, néhány év múlva a napi rutin egészét így végezzük. A biológiában napjaink feladata a 100 Å-ös, gén regulált makromolekulák, fehérje produktumok fel- és megismerése.

2.1. A fehérjeszintézis különböző szinten szabályozott (transzkripció, transzláció, sejtreguláció), de poszt szintetikus is módosulhat. Utóbbira az inzulin jó példa, ahol a primér sejttermék (a proinzulin egy lánc 82 aminosav) másodlagosan alakul át (a kétláncú inzulinná). Diabetesben nincs

kóros inzulin molekula, azaz a strukturális gén mutációja okozza a diabetest. A biológus korábban úgy gondolta, az inzulin két láncát, más fehérjék analógiájára, két külön gén kódolja; a kémikus — Sanger — derítette ki az előbb ismertetett szerkezetet.

2.2. Az immunkémia kiteljesedése szemünk előtt történik. Csak a specifikus monoklonális antitesteket említve tiszta izolálásuk, a klasszikus ammon-szulfátos kicsapást követően (liofilezés: ez sem megoldott legtöbb helyen) az igényektől függően kromatográfiás — részben affinitásos — szeparálással történt. Utóbbi, beleértve a protein A-s variációt, több hátrányos vonása miatt nagy specificitása ellenére sem terjedt el úgy, mint reméltük. Ma közötti tisztításként az ioncserés és adszorpciós kromatográfiát (hidroxipatit) részesítik előnyben (utóbbi kitűnően bevált HPLC töltetként is), míg a végső tisztítás a gélkromatográfiás. Ha azonban a sterilitási követelmények mellett más előnyöket is szem előtt tartunk, talán a preparatív HPLC-t szélesebb spektrummal kellene alkalmaznunk. Ismereteim szerint a KKKI ez utóbbi megközelítést választotta a hazai immunfehérjék előállításában. Ezen nagyhatású "natív" anyagoknak jelentősége kettős: 1. Diagnosztikus reagens készletek előállításáról nélkülök csak álmodozni lehet. A jelölés más kérdés. Úgy tűnik, a nem sugárzó molekulák: az enzim, spin és különböző lumineszcenciás detektálások kerülnek előtérbe. Itt a hazai kezdeményezés igencsak perspektivikusnak ígérkezik gazdaságilag is. 2. Klinikai, terápiás alkalmazás célzott, individuális terápiát tesz lehetővé immunhiányos-deficiens állapotban. És ami az új és valóban forradalmi, a kezelés irányítása nem kizárólag az orvos, hanem a biológus és vegyész kezében van. Mindez a kémia és medicina többszintű együttműködését jól példázza. Biológiai jelentősége is van az Inczedy János tanszékén kifejlesztett intenzív kationcserélőknek. Ezeket eredményesen alkalmazták Horváth Mihály főorvossal humán vérszérum alkáli ion tartalmának gyors, ionkromatográfiás elválasztásos meghatározására.

2.3. Az elektroforézis és papírkromatográfia kombinációja vezetett az ún. "fingerprint" technika kifejlesztéséhez. A sarlósejtes vérszegénység molekuláris hátterét, a glutaminsav—valin cserét így derítették fel és ezzel nyílt meg az út további molekuláris anomáliák tisztázására. A kétdimenziós akrilamid technikára épült különböző elválasztások (IEP fókuszálás, gradiens elfo) a korszerű fehérje, enzim diagnosztikában nélkülözhetetlen. Ilyen vizsgálatokról Kellermayer Miklós, Ludány Andrea, Kőszegi Tamás, Liszt Ferenc munkatársaikkal magunk is beszámoltunk.

2.4. A receptorkutatás a biológus, farmakológus, de a kémikus számára is izgalmas terület, nem szólva annak a diagnosztikus oldaláról. Receptor: a

bioaktív ligandnak, a "messenger" molekulának fehérje természetű makromolekuláris kötőhelye a struktúrán. E nagy molekulásúlyú glikoproteinek izolálása nem megoldott. A szabad receptor molekulá affinitása, aktivitása az izolálások során (pl. immunaffinitásos, lektinkromatográfiánál) lecsökken. Ha a receptor-ligand komplexet izoláljuk, úgy ennek hasítása jár az előbbi következménnyel. Ezért ma még a legrégebből ismert oestrogen receptorokat csak úgy, mint pl. a DNS szintézisben, sejtproliferációban kulcsszerepet játszó növekedési faktorokat is, biológiailag aktív formában, leginkább a struktúrán tudjuk kimutatni. A megoldás multidiszciplináris; és ebben, nemkülönben a lipid membránba épített receptor "elektródon" a stimuláns ligand hatására bekövetkező ionpermeabilitás változás detektálásában, a bio-immuno enzim-szenzorok, biochipek kimunkálásában a kémikus szerepe elsődleges.

3.1. Az egészségest és a kórosat nem könnyű biológiailag definiálni. Szövettenyészetek csak a sejttípusra jellemző termékeket képeznek, másra nem indukálhatók, és a beteg emberben is úgy tűnik, csak az ún. normál biokemizmusunk működik. Az egészséges és a kóros közt az eltérés nagyrészt mennyiségi (cukorbetegség), csak esetenként tűnik minőséginek (daganatos fehérjék, onkogének). Ugyanakkor mi a 10^{14} sejtől felépített 70 kg-os ember 3 liter vérplazmájának kémiai-analitikai információjából szeretnénk kémiai-biológiai információt kapni, így közelebb jutni a kóroshoz. A 3 liter plazmából az egyes szervek eltérő sejtanyagcseréjének igencsak közelítő átlagát kapjuk. Nem is jutottunk az elmúlt 10 évben tovább a lényegi megfejtésében. Ahogy az analitikus ma nem az anyagminta összetételére, hanem a szennyezésre összpontosít, a klinikai biokémia is a piko-femto vagy még kisebb nagyságrendben, a feltételezetten mindannyiunkban meglevő fehérjéknek (nem feltétlen makromolekuláknak) tulajdonít a kóreredetben szerepet. Lehet ezért, hogy a mennyiségi eltérés sok betegségnek az oka, melyhez nem kell extra, csak fokozott anyagcsere. Persze sok új molekulát izolálunk, de szerepüket, jelentőségüket még nem mindig ismerjük. Ilyen gondolatok vezettek az intracelluláris klinikai kémiához. Itt a vérplazmával szemben sejtszintű a kémiai analízis, ami szerintünk a megismerés egyik lehetséges új útja, amihez az analitikai feltételek ma már részben adottak. Ezért reménykeltő, adatokat kapjunk a makromolekuláris fehérjék, a bioanorganikus molekulák intracelluláris viszonyáról.

3.2. A lumineszcenciás-fluoreszcenciás technikák, közelebből a biolumineszcenciás módszerrel (luciferin-luciferáz rendszerrel) ma már pl. egyetlen sejt ATP tartalma, sőt annak sejten belüli megoszlása, nemkülönben kapcsolata az intracelluláris fehérjékkel mérhető, csakúgy, mint a sejtfagocitózist

követő respiratórikus robbanás (burst). Az intracelluláris pH-t fluorokrómokkal, a szabad-kötött kalciumot (előbbinek messenger szerepet tulajdonítanak) aequorin, quin 2, fura-technikával in situ is vizsgálhatjuk. Nagy jövője van intracelluláris elektródoknak, így pl. a Pungor Ernő intézetében kifejlesztett egysejt kálium mérésre alkalmas elektródoknak, melyek hozzásegíthetnek a biológiai ingerületátvitel, a fehérjéhez kötött és a szabad ion-eloszlás jobb megismeréséhez.

3.3. Megemlíteném még a rekombináns DNS technikát, mint a legújabb diagnosztikus irányok egyikét. Ezeknél klónozott gén próbákat állítunk elő, ami lehetővé teszi a genetikus betegségek prenatalis diagnózisát, egyes limfoid daganatok és fertőző (vírus) betegségek diagnózisát. A kémikus a restriktációs endonukleázzal lebontott magas mólsúlyú sejt DNS fragmenteket gélelektroforetikusan szeparálja, fluorimetriásan lokalizálja, nitrocellulóz membránra blottolja, majd jelölt DNS próbával hibridizál, autoradiografizál. A korszerű, celluláris szintű kórisme egyik lehetséges jövőbeni útja, melyben a kémiai metodikák sorozatának jut kivételes szerep.

3.4. A felsoroltak műszerigénye még hazai szinten is elérhető nagyságrendű. A mindmáig közel sem megoldott korai rákdiagnózisban (az ún. tumor-markerek alig váltak be diagnosztikus célra) új fordulatot hozott az a megfigyelés, hogy a daganatos betegek vérplazma-lipid protonja másként rezonál, mint az egészséges emberé. Lehet, az NMR technika alkalmas lesz egy általános ráksűrítő teszt kifejlesztésére? Műszerköltsége nem hasonlítható a korábban említettekéhez, így csak mint a jövő egy lehetséges útját említem.

4.0. Személyi kérdés. A klinikai kémia nem attraktív az orvosok számára. Az ilyen vezető állások ma már csak nehezen, sokszor nem rátermettekkal kerülnek betöltésre. A kémikusok szerepe, a szakma természetéből adódik, ezért egyre nagyobb. A hazai klinikai laboratóriumokban ma a diplomásoknak közel 25%-a kémikus, de arányuk várhatóan nőni fog (Hollandiában, Lengyelországban és Izraelben pl. 90%). A diagnosztikus laboratóriumi feladatra a kémikust programozottan kell felkészíteni, a klinikus partnerek mellett az önálló vezetési feladatra, ami az eddigieknél nagyobb biológiai ismeretet kíván meg. A vegyszerekre tehát fontos szerep vár a klinikai kémiai laboratóriumokban; analitikai-kémiai képzettségükkel felgyorsíthatják e számukra ma még idegen terület színvonalas továbbfejlesztését. Várjuk ezért őket.

A HAZAI VEGYIPAR TELJESÍTMÉNYE ÉS FELADATAI A VII. ÖTÉVES TERVBEN

Tisztelt Osztályülés!

Mindenekelőtt megköszönöm a "tisztos ipar" meghívását e magas tudományos tanácskozássra, ami lényegében azt is szemlélteti és elismeri, hogy a tudomány az iparban válik termelő erővé. Ily módon a tudomány részese a vegyipar eddigi és jelenlegi teljesítményének és záloga jövőbeni feladatai sikeres megoldásának.

A vegyipar teljesítményének jelenlegi helyzetét legszembevetőbben az szemlélteti, hogy az ipari állóeszközök 15,5%-ával, az iparban foglalkoztatott létszám 7,4%-ával, az ipari termelés 20,9%-át állította elő 1985-ben. Emellett 873 M\$ forgalmával a népgazdaság legnagyobb exportörévé lépett elő, az ipari export több mint 1/4-ét realizálta. Hatékonysági mutatóiban különös tekintettel az 1 főre eső termelési értékben kiemelkedik az ipari ágazatok közül.

A vegyipar a VII. ötéves tervben is az ipar húzó ágazata, mivel a termelési volumen növekedési rátája meghaladja az ipari átlagot. (2,9%-os ipari átlagnövekedéssel szemben 3,3%-os növekedés a vegyiparban.) Ugyanakkor a Rbl export évi 3,1%-os, a \$ export évi 5,6%-os növekedéssel csak megközelíti az ipari átlagot. Folyó áron az előző 5 éves tervidőszak 55 milliárd Ft-os beruházási értékével szemben a VII. ötéves tervidőszakban 80--87 milliárd Ft értékű beruházással számolunk. Ez reálértéken (összehasonlítható árszinten) 16--26%-os növekedést jelent. A népgazdasági terv 1990-ig a vegyiparban évi 5,2%-os hozzáadott értéknövekedéssel számol (változatlan áron). Ez az ütem a gépiparban elvárt növekedéssel azonos, és közel 30%-kal meghaladja az ipari átlagot.

A vegyipar fejlesztésének tartalmi célkitűzéseit és feladatait néhány kedvezőtlen világgpiaci és hazai jelenség határozza meg a következők szerint:

1. A világgpiaci kőolajár csökkenése a petrolkémiai vertikum és általában a technológiai vertikum minél nagyobb mértékű kiépítését teszi szükségessé. Mindnyájunk előtt közismert az a látványos, de nem várt árscsökkenés, ami a kőolaj világgpiacon következett be 1986-ban, és amelynek eredményeként 27 \$/barrelről átmenetileg 10 \$/barrelre csökkent a nyersolajár. Az ezt követő áremelkedés eredménye a jelenlegi 17--18 \$/barreles átlagár, amelynek kis-mértékű lemorzsolódásával lehet számolni a jövőben. Ez a jelenség jelentősen sújtotta a vegyipar tőkés exportját és 1986-ban csak az olefin és aromás-termékeknél mintegy 40--41 M\$-os árbevétel-csökkenést eredményezett.

A műanyag alapanyagok, tehát a vertikális feldolgozás termékeinek áremelkedése a veszteséget 25 M\$-ra csökkentette. A fenti jelenség és a \$ nagymértékű leértékelése jelentősen megváltoztatta az egyes országok és így Magyarország számára is a nemzetközi gazdasági feltételeket.

A VII. ötéves terv induló évében fellépett problémák egyértelműen igazolják és alátámasztják annak szükségességét, hogy petrokémiai exportunk eredményességének fokozása érdekében alapvetően szükséges az export-struktúra változtatása: a túlnyomóan nyersanyag exportról a magasabban feldolgozott termékek gyártására és értékesítésére való átállás. E törekvésünk eddigi eredményeiről és a tervezett fejlesztésekről csak távirati stílusban:

- a TVK 1986 augusztusa óta termelő lineáris polietiléngyára a népgazdaság devizaszáldóját 1987-től a tőkés export és a hazai importkiváltás révén több mint 50 M\$-ral javítja (a termelési értékből levontuk az importanyag-felhasználást);

- a DKV-ban ugyancsak 1986-ban termelésbe lépett xilol-izomerizálóból kikerülő o-xilol ugyancsak többletbevételt fog eredményezni. Ez ma még nehezen becsülhető, mert a xilol-elegy és az o-xilol ára közötti különbség nem jelentős, de számítunk az utóbbi relatív árnövekedésére;

- a TVK műanyagtermék exportja az 1986. évi 9,4 M\$-ral szemben 1987-ben 14,3 M\$-ra nő és a folyamatban levő fejlesztések (pl. BOPP-II.) további exportnövekedést tesznek lehetővé 1988-tól;

- az 1988 végén induló harmadik -- 60 kt/év kapacitású -- polipropilén-gyár nettó devizahozama 1989-től (a tőkés anyagimportot és a felhasznált propilén értékét levonva) 26 M\$-t fog jelenteni a jelenlegi árakat figyelembe véve;

- a benzol magasabban feldolgozott termékként történő értékesítésének tekinthető a CSSZSZK-val rövidesen megkötésre kerülő anilin-MDI egyezmény, amelynek keretében évi mintegy 15 kt benzolért és MDI-ért anilin nyersanyagot kapunk: az 1989 második felében termelésbe lépő üzem, mintegy évi 15--17 M\$-ral javítja a népgazdasági devizaszáldót;

- ugyancsak a benzol (és az etilén) továbbfeldolgozását fogja szolgálni -- 1990 után -- a vegyesvállalati formában megvalósításra tervezett etilbenzol-sztirol-polisztirol üzem, amelyben magas áron értékesíthető kopolimerek gyártása is tervbe van véve;

- végül meg kell említeni a hazai propilénforrások teljes mennyiségének feldolgozását lezáró akrilsav-észter üzemet, amelynek megvalósítása szintén 1990 utánra húzódik át.

A fentiekben röviden vázolt fejlesztések megvalósulása esetén 50%-ról 95%-ra nő az etilén, 56%-ról 80%-ra a propilén feldolgozás részaránya. További erőfeszítések szükségesek a toluol továbbfeldolgozására, amelynek vizsgálata folyamatban van.

Egy másik világpiaci jelenség, a nitrogén műtrágya ár csökkenése kérdéssé teszi hazai műtrágya termelésünk változatlan mennyiségben való fenntartását. 1986-ban, de különösen 1987-ben jelentősen csökkent valamennyi exportált műtrágya típus ára, de ezek között is legjobban a karbamidé, amely 40%-át teszi ki az exportált műtrágya tömegnek. Ennek következtében mind a termelés, de különösen az export veszteségesse vált és ez indokolja az év közepére előirányzott kormányzati döntést arra vonatkozóan, hogy fenntartjuk-e a veszteséges exportot a piac javulása reményében, vagy mérsékeljük a karbamid termelését.

2. A második kedvezőtlen jelenség a népgazdaság vegyianyag importjának hatása a tőkés fizetési mérlegre, ami az import kiváltás prioritását helyezi előtérbe. Jelenleg a népgazdaság fizetési mérlegének legnagyobb teherterele a vegyianyag import, ami ugyan az 1983. évi 1,4 mrd \$-ról 1,2 mrd \$-ra csökkent 1986-ra (átmenetileg 1985-ben 1 mrd \$-ra is sikerült a csökkentés), de a csökkenés ellenére vegyianyag importunk kedvezőtlenül befolyásolja a népgazdaság fizetési mérlegét. A tárgyilagosság kedvéért azt is meg kell jegyezni, hogy ebből a vegyianyag import tömegből mintegy fél mrd \$-t nem a vegyipar használ fel, így a vegyipar tőkés fizetési mérlege pozitív. A népgazdaság fizetési mérlegének javítása azonban, tekintettel a nagy import volumenre, aláhúzza az import kiváltó fejlesztések fontosságát, amelyek közül példaképpen az alábbi kettőt emelem ki, megjegyezve, hogy a már fentiekben is említett akciók is javítják a fizetési mérleget:

— az intermediér ipar fejlesztése: a 100 M\$-nál is nagyobb intermediér importunk csökkentése a Gyógyszer Növényvédőszer Intermediér-gyártás Központi Gazdaságfejlesztési Programján belül kiemelt feladat. A program célkitűzései szerint a VII. ötéves tervben a bruttó termelési értéket 3-szorosára, a konvertibilis exportot 4-szeresére kell bővíteni. A feladat megoldása nem problémamentes. Bár mintegy 20 új technológia megvalósítása szerepel a vállalati tervekben, a fejlesztés volumene nem éri el a program-előirányzatot, a vállalatok fejlesztési forrás hiánya és vállalkozási kedv hiánya miatt. Lényegében tartalmilag valamennyi tervbe vett fejlesztés megvalósul, de csak kísérleti üzemi méretben, mivel nincs anyagi erőforrás a gazdaságos, lehetőleg export-orientált célüzemek megvalósítására.

— A másik import csökkentő akció a szovjet—magyar agrokémiai egyezmény folytatása, ill. kibővítése. Mint ismeretes, az egyezmény keretében növényvédőszer szállításainkért a Szovjetunió olyan termékekkel lát el bennünket, amelyeket tőkés importból kellene beszerezni. Az 1976-ban aláírt egyezmény szerint a kölcsönszállítások értéke 1977 és 1986 között magyar részről növényvédőszerekből 600 MRbl, szovjet vegyipari termékekből és műtrágyákból 673 MRbl volt. A VII. ötéves tervben tovább nő a szállítások volumene és meghaladja évenként és oldalanként a 120 MRbl-t. Az egyezmény hatását a konvertibilis fizetési mérlegre az szemlélteti, hogy a termeléshez felhasznált mintegy 153 M\$ értékű importtal szemben 800 M\$ értékű tőkés import kiváltás jelentkezik a szovjet ellenszállításokkal.

3. A harmadik kedvezőtlen jelenség a termelés hatékonyságának általános csökkenése, ami alól a vegyipar sem kivétel:

1986-ban — elsősorban a kőolajfeldolgozó iparban bekövetkezett kedvezőtlen hatások miatt — 17%-kal csökkent a nyereség a bázis időszakhoz viszonyítva. Ezért, de az ipar hatékonysága növelése céljából is szükséges a nagy nyereség és hozzá adott értéket képviselő gyártási ágak vagy más néven termékspecialitások átlagon felüli fejlesztése. A vegyipar feldolgozó gyártási ágainak (gyógyszer-növényvédőszer-műanyagfeldolgozó-gumiiparok) nyereség és GDP tartalma nagyobb, mint a vegyipari átlag. A gyógyszer és a növényvédőszeripari termékek értékre vetített fajlagos energia- és nyersanyag-tartalma egy nagyságrenddel kisebb, mint a szerves és szervetlen alapanyagoké. Ha ehhez hozzászámítjuk, hogy e két gyártási ág saját erőből való fejlesztésére fel vagyunk készülve, indokoltnak tűnik az a kormányzati döntés, hogy a gyógyszer és a növényvédőszer ipart központi gazdaságfejlesztő program keretében az ipari átlagot meghaladó mértékben export-orientáltan kell fejleszteni.

A program keretében a gyógyszergyártás bruttó termelési értéke 1,6-szorosára, konvertibilis exportja 2-szeresére nő és ugyanilyen fejlesztést iránynyoznak elő a növényvédőszer-gyártásban is. Tartalmilag mindkét gyártási ágban az originális termékek fejlesztése jelenti a prioritást. A gyógyszeriparban 15-ről 18%-ra nő az originális termékek részaránya a bruttó termelési értéken belül.

Kiemelten állami cselekvési program keretében fejlődik a műanyagfeldolgozó ipar, amelynek kapacitása a tervidőszakban 125—135 etonnával bővül és a kész termékek összforgalomát tekintve külkereskedelmi forgalmában nettó exportórré válik, \$-forgalmában megközelíti a 0-szaldót.

A gyártmányszerkezet az értékesebb termékek irányába tolódik el.

Dinamikus termelést és exportbővítést realizál a gumiipar, elsősorban a versenyképes gyártmánycsoportjaiból. (Acélradiál abroncsok, mélyfűrőtömlők, műszaki gumicikkek.)

Az ágazat termelési és termékszerkezetének korszerűsítése érdekében néhány elavult üzem, illetve egyes termékek gyártása leállításra kerül (kén-sav, hidroszulfít, ammónia, rétegelt lemez, kerékpártömlő, 170 féle gyógyszer, 100—120 féle kozmetikai és háztartásvegyipari termék).

A tervbe vett fejlesztések kedvezően befolyásolják a vegyipar szerkezetváltozását, mivel eredményük abban mutatkozik meg, hogy a vegyipar bruttó termelési értékében folyó áron számolva a magas feldolgozottságú termékek részaránya 32,5%-ról 39%-ra, az exportban 30,6%-ról 45%-ra nő.

Befejezésül néhány határterületi problémát és feladatot említek, amelyek csak részben kémiaiak, de amelyek a VII. ötéves tervben a kémia gyakorlati eredményeinek megvalósításánál sokat nyomnak a latban. Lényegében annak a komplex szemléletnek az érvényesítéséről van szó, ami már a kémiai technológiát is úgy fogalmazza meg, hogy a fizikai tudományok törvényeinek és a gazdaságtan, valamint az emberekkel való bánás tudományos törvényei együttes alkalmazása olyan eljárásokra és készülékekre, amelyekben az anyagot állapotának, energiataralmának vagy összetételének megváltoztatása céljából kezelik. Ezek az ilyen szemléletű interdiszciplináris feladatok a következők:

1. Elsőnek a rekonstrukciót említem. A fejlesztési elképzelések kialakításában fontos az üzemek rekonstrukciójának megfelelő ütemű végrehajtása. Vegyi üzeink nagy részét a 60-as években vagy azt megelőzően létesítettük, és bár a működő állóeszköz-állomány 1981-ben 80%-a volt fiatalabb 10 évesnél, az avulást jelentő nettó/bruttó állóeszköz arány az 1985. évi 73,2%-ról 1986-ra 64,2%-ra csökkent, amely minimális mértékben kedvezőtlenebb az ipari átlagnál.

Különösen előregedett az állóeszköz-állomány a műtrágyagyártó vállalatoknál és a vegyiszál-gyártó Magyar Viscosagyárban. Ezért válik a következő időszakban viszonylag nagy arányú állóeszköz-csere szükségessé a vegyipar majdnem valamennyi ágazatában. Az állóeszköz-csere lényegében gépészeti probléma, de a fejlesztési politika egyik lényeges kérdése, hogy ezek a rekonstrukciók a technikai, a technológiai színvonal számottevő növekedését is eredményezzék, már teljes mértékben vegyész-mérnöki feladat.

A vegyész-mérnöki megoldások prioritását szeretném hangsúlyozni a gazdaságosság növelése szempontjából is, aminek egyik fontos eszköze a művelleti kultúra fejlesztése. Kémiailag kiváló, saját technológiáink átlagon felüli nyeresége vagy hatékonysága hiúsul meg egy-egy nem megfelelő művelleti meg-

oldás miatt, még olyan fejlett gyártási ágakban is, mint a gyógyszeripar. Még nem elegendő a vegyiparban kidolgozott terv, főleg intenzifikálás jellemző mérnöki megoldás.

A harmadik feladat a vállalkozó készség növelése. Eredményeink csak önmagunkhoz viszonyítva fogadhatók el, de sajnos egyre több területen kell elismernünk, hogy helyezésünk ellenére a világ elhaladt mellettünk. A vállalkozókészség hiánya összefügg vegyiparunk vállalati szerkezetével. A fejlett tőkés országokban a foglalkoztatott teljes létszám 20–30%-a 100 fő alatti üzemekben dolgozik, a hazai adat ennél két nagyságrenddel kisebb (0,4%). Ez a túl nagy termelési koncentráció nem kedvez a mozgékonytágra igénylő vállalkozási készségnek, ami a szervezési feladatok fontosságára hívja fel a figyelmet.

Folytathatnám a sort a világgazdasági, az ipargazdasági kutatás fejlesztésével, az oktatással, aminek fontosságát az szemlélteti, hogy a VII. ötéves tervben jelenlegi elképzeléseink szerint mintegy 15 ezer fő átcsoportosítására kerül sor a vegyiparon belül, más technológiai területekre. Az oktatás fontosságát az egész népgazdaság kemizálási kultúrájának növekedése is alátámasztja, hiszen közismert tény, hogy a kémia és a társadalom között az oktatás az összekötő kapocs.

Mindezek felsorolásával szeretnék az igen tisztelt Magyar Tudományos Akadémiától nagyobb prioritást kérni az interdiszciplináris feladatok megoldására, a hagyományosan jó együttműködés során. Ez az együttműködés a jövőben éppúgy, mint a múltban volt, egyik alapvető tényezője és feltétele feladataink maradéktalan végrehajtásának.

BÉRCES TIBOR, a kémiai tudomány doktora

A FOTOKÉMIA FEJLŐDÉSI IRÁNYAI, SZEREPE AZ IPARBAN ÉS A LÉGKÖRKÉMIÁBAN

Termikusan aktivált rendszerekben gyakran többirányú kémiai átalakulás megy végbe és a kívánt reakciótermék képződését különféle melléktermékek kísérik. Az anyagokkal és energiával való takarékoság érdekében, katalizátorokkal, illetve a reakciókörülmények optimalizálásával megkísérlik a kémiai átalakulást a tervezett irányba terelni. Elméletileg és kísérletileg igazolható, hogy a kémiai reakció hatékonysága akkor a legnagyobb és az energiadisszipálódás a legkisebb, ha az energiaközlés során a reagáló molekuláknak

azok az energiaszintjei gerjesztődnek, amelyek legfőképpen járulnak hozzá a kémiai átalakuláshoz. Ilyen kontrollált, szelektív energiaközlés a megfelelő hullámhosszúságú fény alkalmazásával történhet.

A fotokémia a második világháborút követően indult igen gyors fejlődésnek. A fejlődés ütemét jól érzékelteti az a körülmény, hogy a kutatások számára hozzáférhető legrövidebb reakcióidők a régy évtized alatt a milliszekundumtól a femtoszekundumig, tehát összesen 12 nagyságrendet változtak [1]. A korszak mérőföldköveinek tekinthető metodikai újítások közé sorolható a villanófény fotolízis felfedezése Norrish és Porter által az 1940-es évek végén, majd a lézerek felfedezése és a lézer impulzus fotolízis elterjedése az 1960-as évektől kezdve. Az utóbbinak következménye a multifotonos gerjesztés megjelenése. A sort legújabban a szuperszonikus jet módszer egészíti ki. Ezek a kísérleti technikák olyan detektálással kombinálva, mint az időben felbontott lumineszcencia, a lézer indukált fluoreszcencia, a tranziens abszorpció, az infravörös és rezonancia Raman detektálás, valamint az elektron diffrakciós és akusztikus módszerek, korábban elképzelhetetlen mértékben kiterjesztették a fotokémiai kutatás horizontját.

A kísérleti módszerek fejlődése lehetővé tette a régebben csak feltételezett szabad gyökök azonosítását, új tranziens molekulafajták, mint pl. a gerjesztett szingulett és triplett molekulák, az $n\pi^*$ és $\pi\pi^*$ állapotok, az excimerek és exciplexek kimutatását emissziós vagy abszorpciós spektroszkópiai módszerekkel, továbbá ezeknek a tranzienseknek időbeni követését a kémiai történések során. Végezetül tanulmányozhatóvá váltak a kémiai átalakulások olyan fontos részfolyamatai, mint az inter- és intramolekuláris energiatranszfer, állapot-szelektív folyamatok és heterogén fázisú fotokémiai átalakulások. Mindez a fotokémiai kutatások és gyakorlati alkalmazások egészen új területeit nyitotta meg, amelyeket a következőkben röviden áttekin-
tek.

Az 1970-es években az érdeklődés középpontjába kerültek az elektron-transzfer folyamatok és különféle elektron donor-akceptor kölcsönhatások. Nagy intenzitással folyt és folyik jelenleg is a fotoszintézis folyamatának kutatása. Az utolsó évtizedben elért igen jelentős eredmények ellenére a folyamat fotokémiájának feltárása még változatlanul várat magára. A nehézségek egy részét az okozza, hogy a fotoszintézist bevezető primer fotofizikai és fotokémiai részlépések a foton elnyelését követő első pikoszekundum alatt lejátszódnak. Ilyen gyors reakciók vizsgálata napjaink, illetve a közeli jövő csúcstechnológiájának az alkalmazását igényli. Nem kellően tisztázott ma még az a kérdés sem, hogy miképpen gátolt az elektron-transzfer megfordított

folyamatának lejátszódása a természetben, viszont lényeges előrehaladást sikerült elérni az elektron-transzfer lépés megismerésében és a szekunder folyamatok kemizmusának felderítése terén. Várhatóan a jövő évtized kutatásainak egy jelentős eredménye lesz a fotoszintézis mechanizmusának teljes feltárása.

A fotobiológiai kutatások, valamint a 70-es évek olajválságával különösen időszerűvé vált napenergia tárolás problémája iniciálta a nem-homogén közegben lejátszódó folyamatok fotokémiájának kifejlődését [2]. Fujishima és Honda 1972-ben a Nature-ben publikált közleményükben leírták, hogy sikerült megvalósítaniuk a víz oxidációját UV-fénnyel megvilágított TiO_2 kristály elektródot tartalmazó fotoelektrokémiai cellában. A dolgozat megjelenését közlemények áradata követte. A kutatások nagy része a határfelületek, mégpedig a kolloidális méretek hatását vizsgálta a fotokémia jelenségekre.

A víz fotolízis történetének egyik legjelentősebb felfedezése a 70-es években Shilov laboratóriumából származott, ahol felismerték, hogy kolloidális állapotú platina katalizátor felhasználható elektronok gyűjtésére és tárolására, és ez lehetővé tette a fotokémia és víz redukció összekapcsolását. Nem keltett kisebb feltűnést Whitten és munkatársainak felismerése sem, amely szerint ruténium komplexek monomolekulás rendszereiben megvalósítható a víz fotodisszociációja hidrogénre és oxigénre. Igen nagy kutatási erőfeszítésekkel részeredményeket sikerült elérni mind a hidrogéntermelő fotokémiai rendszerek, mind az oxigén-termelő fotokémiai folyamatok kifejlesztésében. Jelenleg a fő probléma a két fotokémiai rendszer összekapcsolása, amelynek hatékony megvalósítása még további kutatásokat igényel.

A 70-es évek végén és a 80-as évek elején a hangsúly annak vizsgálatára tevődött át, hogy miként lehet félvezető fotoelektródokat felhasználni elektromos áram termelésére [3, 4]. A p-típusú félvezetőket, mint pl. InP-ot, fotokatódként alkalmazó cellákkal 10% fölötti hatásfokkal sikerült a napenergia \rightarrow elektromos energia átalakítást megvalósítani. A jelenlegi helyzet reális analízise alapján azonban meg kell állapítani, hogy az esélyek nagy teljesítőképességű napenergia-átalakításra fotokémiai úton a közeli jövőben kedvezőtlenek. Inkább kis léptékű alkalmazásokban és fotoelektro-szintézisekben várható a fotokémiai cellák elterjedése.

A fotopolimerizáció két fontos típusa fejlődött ki és terjedt el az utolsó másfél évtizedben [5]. Ezek egyike a foto-keresztkötés-képződés, amellyel általában, eleve adott polimerláncok közötti kapcsolat kiépítése történik. Fő alkalmazási köre a fotoreziszt technológia, amelyet elsősorban nyomólemezek, nyomtatott áramkörök és integrált áramkörök előállításában hasznosíta-

nak. A fotopolimerizáció másik fontos területe az "UV curing" néven ismert fotoiniciált láncpolimerizáció, amelyet védő vagy díszítő célú felületi bevonatok kialakítására használnak. A 70-es években a fotoiniciált bevonatok készítésében az anyagoknak egy új generációja jelent meg: az akrilát alapú polimerek. Az akrilát funkciós csoport használata lehetővé tette az alapku-
tatási szinten jó felderített keton-amin kölcsönhatáson alapuló fotoiniciá-
torok alkalmazását.

A fotodegradáció és fotostabilizáció terén két ellentétes irányú tenden-
cia figyelhető meg [6]. Az egyik célja minél stabilabb polimerek kifejlesz-
tése az ipar és építőipar számára. Ezzel szemben, a másik szabályozottan rö-
vid élettartamú polimerek létrehozására törekszik a mezőgazdaságban haszná-
latos fóliák, a csomagolóanyagok és egyéb használati tárgyak céljaira, ame-
lyek felhasználásuk után a szabadba kerülve fény hatására lebomlanak. A sza-
bályozott élettartamú polimerek használata — környezetkímélő jellegük miatt
— különösen fontos. A kívánt időzítés például nikkel és vas ditio-karbamát
adalék alkalmazásával érhető el. Az előbbi beszabályozza az indukciós periód-
us hosszát, amely alatt oxidatív lebomlás nem történik, míg az utóbbi az
indukciós periódust követő szakaszban gyorsítja az oxidációt.

Jelenleg több mint 550 preparatív organikus fotoreakció típus ismeretes,
amelyeket kiterjedten alkalmaznak a fotokémiai előállításmód bizonyos elő-
nyös tulajdonságai miatt [7]. Ezek közül néhány:

- az egyes reaktánsok szelektív gerjeszthetősége;
- az alapállapotú és elektrongerjesztett molekulák eltérő reaktivitása,
aminek következményeként soklépéses termikus reakciók esetenként egyetlen
fotokémiai reakcióban megvalósíthatók;
- a fotokémiai átalakulásuk jellemzően alacsony hőmérséklete, ami külö-
nösen hőérzékeny anyagokkal végzett munkáknál előnyös;
- a fotokémiai reakciók könnyű és pontos kontrollálhatósága térben, i-
dőben és energetikailag, a besugárzás módjának és a fény hullámhosszának meg-
választásával.

A fotokémiai szintézis módszerek már ma is kiterjedt laboratóriumi al-
kalmazásai mellett egyre több eljárást valósít meg a kémiai ipar [8, 9]. E-
zen a területen változatlanul a fény által iniciált láncreakciók — a nagy
kinetikai lánchosszú folyamatok — alkalmazása a legelterjedtebb. Az ismer-
tebbek a szabadgyök klórozások, a szulfoklórozások, a szulfoxidációk és nit-
rozációk.

Az utóbbi időben kifejlesztett nagy teljesítményű ipari fényforrások
(60—100 kW-os higanylámpák) elterjedésének köszönhető, hogy újabban egyre

nagyobb szerepet játszanak az iparban a fénnel indukált láncreakciók mellett az 1 körüli vagy 1 alatti kvantumhatásfokkal jellemezhető fotokémiai átalakulások. Ezek a folyamatok akkor gazdaságosak, ha lényegesen lerövidítik a szokványos (sok lépéses) termikus szintéziseket, vagy ha a fotokémiai reakcióban nagy értékű reakciótermékek képződnek. Utóbbira példaként megemlíthetnénk a D vitamin, illetve annak hidroxilszármazékának előállítását, a prosztaglandin szintézis egy részlépésének a megvalósítását, vagy bizonyos alkaloidák szintézisét. A hagyományos fényforrásokkal megvalósított eljárások mellett feltétlenül említésre érdemes még a lézerek ipari alkalmazása például izotópválasztásra.

Gazdasági és környezetvédelmi szempontból egyaránt fontos a fotokémiai módszerek felhasználása veszélyes vegyi hulladékok megsemmisítésére. Megemlítem, hogy gondos vizsgálatok eredményeként a rendkívül veszélyes dioxin-származékok (röviden: TCDD) megsemmisítésére a fotokémiai utat választották mint legbiztonságosabb alternatívát. Az eljárást a legutóbbi években nagyszámú klórozott vegyületre kiterjesztették, amelyek toxicitását fotokémiai dehalogénezéssel csökkentik.

A természetben lejátszódó egyik legfontosabb fotokémiai átalakulás az ózonképződés a sztratoszférában. A folyamat az oxigénmolekula fotolízisével kezdődik, majd a képződött oxigénatom egyesülve egy oxigénmolekulával ózonná alakul. Az ózon nagyon erősen abszorbeálja a nap ultraibolya sugárzását és ezáltal a sztratoszférikus ózonréteg megvédi az embert és a földi életet a rövid hullámhosszú sugárzás káros hatásától. Sajnos századunk második felében az emberi tevékenység következtében a légkörbe kerülő szennyezőanyagok, elsősorban az NO_x és freonok egyre nagyobb mértékben károsítják ezt az ózonréteget. Újabb kutatások bizonyították, hogy az ózon elbontása egy katalitikus ciklusban történik, amelynek végeredménye egy oxigénatom és egy ózonmolekula átalakulása két oxigénmolekulává. A folyamat katalizátorai a nitrogén-monoxid, a klór- és brómatomok.

Kifejezetten káros az ózon képződése a troposzféra alsó részében, ahol napfény hatására, az NO_x és szénhidrogének részvételével, bonyolult fotooxidációs folyamatokban ózon, peroxi-acetil-nitrát (röviden: PAN), salétromsav és egyéb másodlagos légszennyezők keletkeznek. Ebben a fotokémiai légszennyezés néven ismert folyamatban képződő oxidánsok és savas karakterű anyagok súlyosan károsíthatják az embert és környezetét. A fotokémiai légszennyezés folyamatát befolyásoló tényezők megismerése és optimális légszennyezést korlátozó stratégiák kialakítása a fotooxidációs folyamatban részt vevő fotoké-

miai és termikus elemi reakciók kutatási eredményein alapuló levegőminőségi modellek felhasználásával lehetséges.

Remélhető, hogy a fotokémiának az utolsó negyven évben tapasztalt rohamos fejlődése a jövőben tovább folytatódik. A fejlődés várható fő irányait azonban nehéz prognosztizálni. Még gyorsabb kísérleti technikák kifejlesztése felé haladnánk? Nem valószínű, mivel a femtoszekundumnál rövidebb időtartomány a fotokémia számára — a bizonytalansági reláció miatt — megismerhetetlen. Az elmúlt évtizedek előre nem látott felfedezéseire gondolva bizonyosnak tűnik, hogy a fotokémia további kiemelkedő eredményeket hoz a kutatás, a gyakorlati hasznosítás és a környezetvédelem területén.

IRODALOM

1. Porter, G., J.C.S. Faraday Trans 2, 82, 2445 (1986).
2. Peter, L. M., J. Photochem., 25, 37 (1984).
3. Harriman, A., Photochem., 25, 33 (1984).
4. Hann, R. A., Chemistry in Britain, 16, 474 (1980).
5. Phillips, R., J. Photochem., 25, 79 (1984).
6. Scott, G., J. Photochem., 25, 83 (1984).
7. Carless, H. A. J., Chemistry in Britain, 16, 456 (1980).
8. Pfoertner, K. H., J. Photochem., 25, 91 (1984).
9. Clements, A. D., Chemistry in Britain, 16, 464 (1980).
10. Cox, R. A., J. Photochem., 25, 43 (1984).

CZVIKOVSKY TIBOR, a kémiai tudomány kandidátusa

A KOMPOZIT-ANYAGOK FEJLŐDÉSI IRÁNYAI

A kémia egyik leggyorsabban fejlődő ágán, a szintetikus szerkezeti anyagok technológiájában különösen dinamikus fejlődés tapasztalható a kompozitok, a társított szerkezeti anyagok területén.

E kompozitokban a szerkezeti anyag összetevő elemeit makroszkóposan is detektálható fázishatárok választják el egymástól. Különleges szerepük a természetben — pl. a növényi váz-szerkezetekben — jól megfigyelhető. A kompozit szerkezeti anyagok a technika számos területén is régóta meghonosodtak, elég ha példaként a vasbetonra, az üvegszálas műanyagokra, a kompo-

zit kerámiákra vagy az acélradiál gumiabroncsra gondolunk. A kompozitok jellemzője, hogy a társított anyagrendszer az egyes összetevőknél jóval kedvezőbb fajlagos szilárdsági mutatókkal rendelkezik, és az igencsak eltérő karakterű komponensek társítása révén különleges, testreszabott tulajdonság-együttesek alakíthatók így ki.

A kompozitok kémiája és technológiája főiránynak tekinthető a szervetlen és szerves-szintetikus kémiában egyaránt. A kompozitgyártásban a kémia szerepe nyilvánvaló: a fázisok határfelületén fellépő erők szabályozása a gyakorlati követelményrendszernek megfelelően.

A legkiválóbb tulajdonságkombinációkat olyan kompozitokban érhetjük el, amelyekben az eltérő fázisokat kémiai erők kötik, célszerűen kialakított molekulaláncok kapcsolják össze. Az alkalmas mátrixanyagok, határfelületi rétegek, sőt, a különleges szálerősítések kidolgozásában is a makromolekuláris kémiáé a döntő szerep.

A polimerkompozitok kémiája két — egymástól eléggé eltérő — fő irányban fejlődik különösképpen gyorsan.

— Az egyik: különleges tulajdonságokkal rendelkező, nagy szilárdságú és hőálló kompozit műanyag szerkezeti anyagok (advanced composite materials). Ide tartoznak a grafit szállal, ásványi szállal vagy különleges szintetikus polimer szállal (pl. aramid szállal) erősített, többnyire epoxigyanta alapú kompozitok. E csoport egyik válfajának tekinthetők a folyadékkristályos szerkezetű polimer rendszerek ön-erősítő (self-reinforcing) szálak struktúráját tartalmazó műanyagai.

— A másik fő irány: a természetben bőségesen előforduló növényi rostok, ill. szálszerkezetű biopolimerek felhasználásával készült kompozitok (biomass-plastics composites). Ezek szilárdsági mutatói kevésbé látványosak, de még eléggé magasak ahhoz, hogy korszerű műanyag mátrixokban új módon hasznosítsák megújuló nyersanyagforrásunk, a biomassa egy hányadát.

E fő irányok mellett továbbra is folyik a termelés és az élénk fejlesztőmunka a polimerkompozitok korábban is művelt területein: az üvegszálak műanyagok, az ásványi anyagokkal társított, a habosított műanyagok területén és másutt.

A továbbfejlesztett kompozitok tulajdonságai igen látványosak. Legnagyobb előnyük a tömegükhöz képest kimagasló szilárdság. A nagyszilárdságú grafit szálak sűrűsége $1,8 \text{ g/cm}^3$ körüli, az 50% grafit szál tartalmú epoxi kompozit $1,4 \text{ g/cm}^3$. A korszerű grafit szálak szakítási szilárdsága megközelíti a $2 \text{ GPa (GN/m}^2\text{)}$ értéket, rugalmassági modulusza pedig $200 \text{ GPa (GN/m}^2\text{)}$ feletti [1]. A korszerű szálerősítéssel készült kompozitok harmada ilyen gra-

1. táblázat

Grafitszálas epoxi kompozitok mechanikai tulajdonságai*
(Egy irányban erősített, 62 térf.% grafitszál)

| Gyanta (Celanese epoxi): | | Celion 6000 | Gy 70 |
|--------------------------|-----|-------------|-------|
| Szakítási szilárdság | MPa | 1647 | 783 |
| rug. modul | GPa | 151 | 289 |
| nyúlás | % | 1,1 | 0,2 |
| Nyomó-szilárdság | MPa | 1468 | 620 |
| rug. modul | GPa | 141 | 308 |
| deformáció | % | 1,7 | — |
| Hajlítási szilárdság | MPa | 1750 | 792 |
| rug. modul | GPa | 135 | 255 |

A felhasznált grafitszál szilárdsága:

| | | |
|----------------------|-----|------|
| szakítási szilárdság | MPa | 1600 |
| szakítási rug. modul | GPa | 200 |

*Handbook of Composites, Ed. G. Lubin, Van Nostrand, N. Y. 1982. p. 236.

2. táblázat

Szálerősítéses műanyag kompozitok és hagyományos szerkezeti anyagok
sűrűségre vonatkoztatott szilárdsága*

| | Fajlagos szakítási szilárdság σ/ρ , km | Fajlagos rugalmassági modulus E/ρ , 1000 km |
|-----------------------|---|---|
| Acél | 30 | 2,2 |
| Ti-Al ötvözet | 25 | 2,4 |
| Üvegszálas poliészter | 80 | 2,9 |
| Aramidszálas epoxi | 150 | 4—9 |
| Grafitszálas epoxi | 130 | 14—20 |

*F. Hörsch, K. Sprenger: Plastverarbeiter 34/1, 41—44, 1983.

3. táblázat

Folytonos grafit szállal erősített kompozit műanyagok
mechanikai tulajdonságainak hőmérséklet-függése*

| Kötőanyag | | Epoxi | | Poliimid | |
|---------------------------|-----|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| Gyanta tartalom (tömeg) % | | 29–33 | | 27–31 | |
| "Üres" térfogat % | | 1,7–2,4 | | Ø | |
| Hőmérséklet °C | | 22 ⁰ | 177 ⁰ | 22 ⁰ | 177 ⁰ |
| Szakítási szilárdság | MPa | 1362 | 976 | 1401 | 1291 |
| rug. modul. | GPa | 140 | 133 | 126 | 130 |
| Nyomó-szilárdság | MPa | 1084 | 1020 | 1420 | 1134 |
| rug. modul. | GPa | 136 | 172 | 129 | 132 |
| Hajlítási szilárdság | MPa | 1383 | 664 | 1546 | 1232 |
| rug. modul. | GPa | 122 | 112 | 127 | 119 |

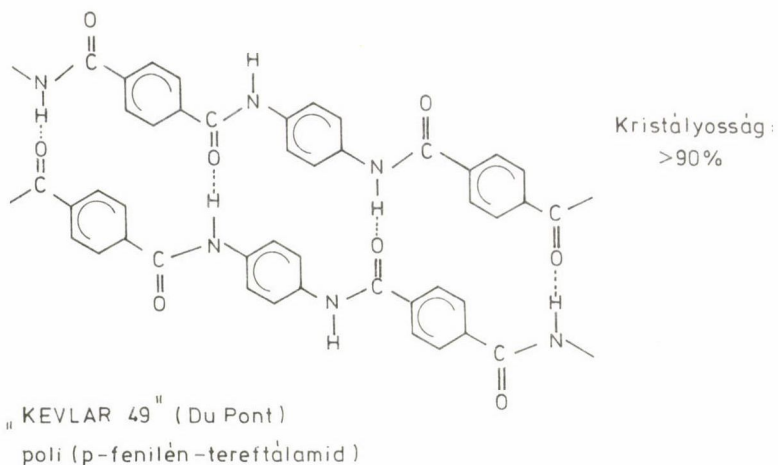
*Handbook of Composites, Ed. G. Lubin, Van Nostrand, N. Y. 1982.

fitszállal készül. E kompozitok piaca a világban már 1985-ben meghaladta az évi 10 000 tonnát, értékben az 1,2 milliárd \$-t [2]. Mátrixként elsősorban epoxigyantát használnak (80%), kisebb mértékben alkalmaznak egyéb hőre keményedő gyantát (12%) és hőre lágyuló műanyagot (8%). A grafit szálas műanyagokhoz a biszfenol és aromás dikarbonsavanhidrid reakciójával kialakított epoxigyanták használhatók előnyösen. Néhány ilyen különleges kompozit (advanced composite plastics) tulajdonságait az 1–3. táblázatok mutatják [3, 4].

A különleges szálerősítéses kompozitok nemcsak a kötőanyag tekintetében támaszkodnak a polimerkémiára. Az aromás poliamidok (1. ábra) jóval 90% feletti kristályos szerkezetükkel kitűnő szálas erősítőanyagként szolgálnak. Az aramid szálas kompozitokhoz az aromás és alifás diaminnal reagáltatott epoxigyanták a legalkalmasabb kötőanyagok [2].

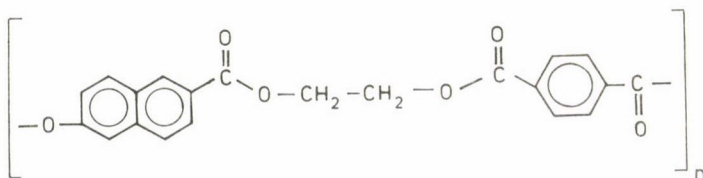
Egyebek között ezek a továbbfejlesztett kompozitok tették lehetővé az űrkutatás, a repüléstechnika, a távközlés és sok más csúcstechnika legújabb, lélegzetelállító eredményeit az elmúlt évtizedben.

A folyadék kristályos aromás poliészter kopolimerek önmaguk szálas szerkezetű struktúrájával erősített kompozitoknak tekinthetők. Ezek olyan új technikai célú műanyagok (engineering plastics), amelyek molekulaszerveze-



1. ábra. ARAMID: aromás poliamid szál erősítőanyag, "KEVLAR 49" (DuPont)
— poli(p-fenilén-tereftálamid)

tükben jobban hasonlítanak a fához, mint a hagyományos műanyagokhoz [5]. Az önerősítő poliészterek fröccsönthető műanyagok, amelyek kitűnő szilárdsági mutatóik jelentős hányadát a műanyagoknál szokatlanul magas hőmérsékleten is megtartják: 350^o-ig is hőállóknak tekinthetők, kitűnő a dimenzióstabilitásuk, jó az ütésállóságuk, égésgátoltak és minimális a füstképzésük. Gyakorlatilag minden vegyszernek ellenállnak, beleértve a benzín jellegű üzemanyagokat is, és kitűnően ellenállnak az UV- és ionizáló sugárzásoknak. Magasabb hőmérsékleten és fröccsnyomással ugyan, de nagy sebességgel feldolgozhatók (sőt újra-feldolgozhatók) hagyományos fröccsöntéssel. Áruk egyelőre még magas (60–65 \$/kg), de egyes konkurens már felére csökkentett árról beszélnek (2. ábra, 4. táblázat) [5, 6]. E folyadékkristályos műanyagok kutatásában jelentős hazai eredményeink vannak [6, 7].



2. ábra. Folyadékkristályos, ön-erősítő aromás ko-poliészter
-(6-hidroxí-2-naftoát-etilén-tereftalát)- kopolimer "VECTRA" (Celanese),
X-7-G (Eastman Kodak), "XYDAR" (Dartco) ... (DuPont, Monsanto, ICI, BASF,
Rhône, Poulenc, TORAY ...)

4. táblázat

A XYDAR SRT 300 (Dartco) folyadékkristályos aromás poliészter fröccsanyag fizikai mechanikai tulajdonságai*

| Hőmérséklet °C | | 23 ⁰ | 232 ⁰ | 302 ⁰ |
|-----------------------------------|-----|------------------|------------------|------------------|
| Szakítási szil. | MPa | 115,8 | 28,3 | 10,3 |
| modul. | GPa | 9,65 | 3,45 | 2,21 |
| Hajlítási szil. | MPa | 131 | 40,7 | 28,3 |
| modul. | GPa | 11,03 | 5,65 | 5,30 |
| "Charpy" ütésállóság, hornyolt | J/m | 144 | 106 | — |
| "Vicat" hőállóság °C: | | 366 ⁰ | | |
| 5% tömegvesztés (TGA) °C: | | 540 ⁰ | | |
| Sűrűség g/cm ³ : | | 1,35 | | |

*Modern Plastics Int. Jan. 1985, p. 4--6.

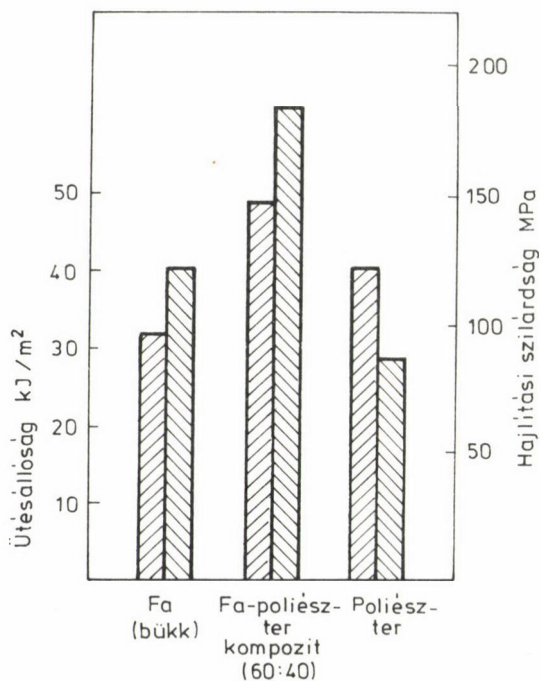
A megújuló biomassza: a szálás szerkezetű természetes polimerek felhasználásával készült műanyag-kompozitok főbb fejlesztési irányai közül hármat emelhetünk ki:

- a térhálósított szintetikus gyantával impregnált fa kompozitokat;
- a növényi rosttal társított hőre keményedő és hőre lágyuló műanyagokat és
- a biomassza rostalapú agglomerát lapok laminált (műanyaggal bevont) kompozitanyagait.

A biomassza alapú kompozitok jelentőségét kár lenne alulbecsülni. A föld évi 10^{12} tonnát meghaladó szárazföldi biomassza hozamából — amelynek 3/4 részét az erdők adják — szintetikus polimer kötőanyagokkal sok újféle szerkezeti anyagot is előállíthatunk. A műanyaggal impregnált fa szilárdságában, stabilitásában és egyéb technikai tulajdonságaiban jóval felülmúlja összetevőinek kiindulási tulajdonságait. Pl. az a kompozitanyag, amely 60%-ban bükk fából áll, 40%-ban pedig flexibilis poliésztergyantát, sztirolt és vinilacetátot tartalmazó kopolimerből épül fel — nemcsak keménységében és dimenzió-stabilitásában, hanem hajlítási szilárdságában és ütésállóságában is jobb, mint az önmagában is kitűnő eredeti faanyag vagy a másik összetevő, a szívós

kopolimer [8, 9]. A fa és műanyagok nemcsak a roncsolatlan fa impregnálása útján társíthatók. A farost, amelyből nagy mennyiségben készítenek agglomerát táblákat, lapokat — a hőre lágyuló műanyagokkal is társítható. Példa erre a polipropilén, amelyből közel 50% farosttartalmú kompozit készíthető [10]. A dús vegetációjú tájak eddig csak a legegyszerűbb célokra használt növényi rostjait, pl. a jutát, a sisalt, a kókuszdió rostját (4. ábra), a pálmарostot, a cukornád kilúgozott rostos hulladékát, a bagasse-t stb., vagy magát a farostot szintetikus polimer kötőanyagokkal feldolgozva új típusú társított anyagokat készíthetünk [11].

Mindezekben a természetes polimer—szintetikus polimer kompozitokban a kétféle polimerrendszer között kialakítható kémiai kötésnek óriási szerepe van. Ilyen kötés kialakítására az ionizáló sugárzással iniciált kopolimerizáció különösen alkalmas. Ha a szintetikus polimert térhálós kopolimer formájában alakítjuk ki, az a legelőnyösebb: a természetes polimerrel együtt jó esély van egymásba fonódó térhálóknak (interpenetrating network structures) felépítésére.



3. ábra. Fa-poliészter kompozit ütésállósága és hajlítási szilárdsága

5. táblázat

Polipropilén-farost kompozitok mechanikai tulajdonságai^{*}

| | | PP | PP-Farost kompozit ^a |
|----------------------|-------------------|------|---------------------------------|
| Szakítási szilárdság | MPa | 37,1 | 28,8 |
| Szakítási modul | GPa | 2,24 | 4,59 |
| Hajlítási szilárdság | MPa | 61,4 | 51,8 |
| Hajlítási modul | GPa | 1,86 | 3,87 |
| Hornlyolt ütőmunka | | | |
| +23 °C-on | kJ/m ² | 5,46 | 2,99 |
| -20 °C-on | kJ/m ² | 3,04 | 2,90 |
| Ütve-szakító szil. | kJ/m ² | 23,1 | 19,6 |

^{*}T. Czvikovszky, Kunststoffe 73, 710–713, 1983.

^a45 tömeg% sugárkezelt farost (10 kGy lev.)

+45 tömeg% PP

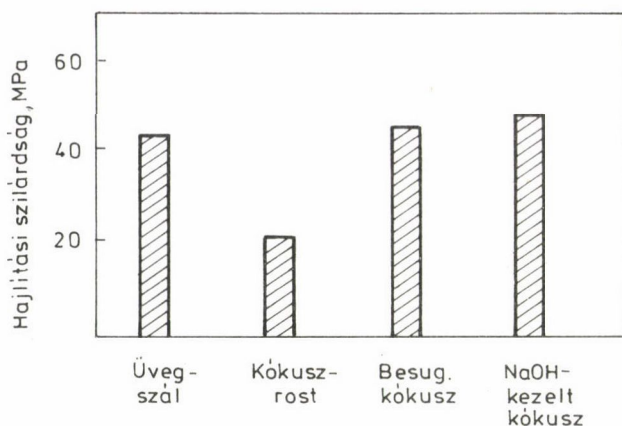
+10 tömeg% telítetlen poliészter

6. táblázat

Természetes rosttal társított fenolgyanta kötőanyagú kompozitok szilárdsága

| | Ütő-, hajlító szilárdság kJ/m ² | Hajlító szilárdság MPa | Nyomó- szilárdság MPa |
|--|---|------------------------------|-----------------------------|
| Textilbakeleit (PABITEX RTB) | 20,0 | 115,0 | 60–150 |
| Farosttal társ. fenoplaszt | 6,0 | 51 | 60–70 |
| NaOH-kezelt kókuszrostos (58%) fenoplaszt [*] | 19,1 | 53,0 | 138 |
| Kókuszrost- (41%) -Novolak kompozit [*] | 6,6 | 84,8 | 116 |

^{*}O. Owolabi, T. Czvikovszky...: J. Appl. Polymer Sci., 30, 1827, 1985.



4. ábra. Kókuszrosttal erősített (50 : 50) poliészter sajtolóanyagok szilárdsága

A sugárkémia ipari alkalmazására a makromolekuláris kémiai technológia e gyorsan fejlődő ágán a kompozit-gyártásban jó példa az az üzem, amely 1987 elején indult hazánkban a szombathelyi fakombinátban. Biomassza alapú, korszerű kompozit táblák: cementkötésű forgácslap építőelemek készülnek itt elektronoszórással térhálósított akrilátbázisú oligomer bevonattal. Fából, műanyagból és szervesetlen kötőanyagból felépített, korszerű laminált kompozit ez, amely a termék kiváló tulajdonságai alapján és az energiatakarékos gyártósor nagy termelékenységu technológiája alapján egyaránt a csúcstechnikák körébe tartozó exportcikk és ígéretes hazai építőanyag. A mintegy 80 m hosszú gépsoron a 140 cm x 320 cm méretű (8–25 mm vastagságú) agglomerát lapok több rétegben kialakított akrilátbevonatát két db 200 kV gyorsítófeszültségű elektrongyorsító alakítja oldhatatlan térhálós kopolimerré. A szabad levegőre kiléptetett elektronáram egyenként 20 kW teljesítményű nyalábja a futószalagon a másodperc tört része alatt teljes mértékben lefolytatja a polimerizációt, amit alternatív módon legalább egy nagyságrenddel nagyobb energiafogyasztással, 60–80 m hosszú termikus alagútban lehetne lefolytatni. A gépsor kapacitása évi 1 millió m² kompozit panel, amely az azbesztcement lapokhoz hasonlóan tűzálló építőipari alapanyag belső és homlokzati alkalmazásra.

A korszerű, automatizált gépsoron felhasználásra kerülő, az elektronsugárzásra pillanatszerűen térhálósodó bevonatrendszer kifejlesztésében már eddig is jelentős mennyiségű makromolekuláris kémiai-technológiai kutatómunka van, és az a munka intenzíven folyik tovább [12, 13], illeszkedve a kompozitfejlesztés kémiai hátteréhez.

Mindez csak néhány példa a hazai makromolekuláris kompozitkutatások területéről, amelyen számos más érdekes irány -- pl. az ásványi anyagokkal, talkummal, erőművi pernyével töltött-társított -- műanyag rendszerek stb. fejlesztése is jelentős eredményeket hozott eddig és ígér a jövőben. A kompozitkutatás fő irányai a KGST-országok komplex kutatási programjában és a hazai célprogramok (pl. G-2) szintjén is kiemelt területeket képviselnek.

IRODALOM

1. G. Lubin (ed.): Handbook of Composites, Van Nostrand, N. Y. 1982.
2. F. Hörsch, K. H. Sprenger: Plastverarbeiter 34/ 1, 41--44, 1983.
3. Modern Plastics Int., Jan. 1985, pp. 4--5.
4. A. Stuart Wood: Modern Plastics Int., Sept. 1985, pp. 66--68.
5. R. W. Lenz, I. J. Jung: Polymer News, 11, 200--204, 1986.
6. F. Cser: in "Liquid Crystals and Ordered Fluids", ed. by A. Griffin, Plenum Press, N. Y. 1982, p. 945.
7. F. Cser, J. Horváth, K. Nyitrai, Gy. Hardy: Israel J. of Chemistry 25, 252--263, 1985.
8. I. Tapolcai, T. Czvikovszky: Proc. 5-th TIHANY Symp. on Rad. Chem. (ed. J. Dobó...), Akadémiai Kiadó, Bp. 1983, Vol. 2. pp. 793--799.
9. T. Czvikovszky: Radiat. Phys. Chem., 25, 439--449, 1985.
10. T. Czvikovszky: Kunststoffe 73, 710--713, 1983.
11. O. Owolabi, T. Czvikovszky, I. Kovács: J. Appl. Polymer Sci., 30, 1827, 1985.
12. T. Czvikovszky: Radiat. Phys. Chem. 26/5, 547--553, 1985.
13. T. Czvikovszky, T. Alpár, I. Czajlik, E. Takács: Lecture at the 6-th Int. Meeting on Radiation Processing, May 31--June 5, 1987, Ottawa, Canada.

WOLLITZER GYÖRGY, műszaki fejlesztési igazgató

A KÉMIA SZEREPE A MIKROELEKTRONIKAI ALKATRÉSZGYÁRTÁSBAN

A mikroelektronikai alkatrészek köre az egyszerű diódáktól és tranzisztoroktól a félvezető és hibrid szenzorokon keresztül a különféle, egyre nagyobb bonyolultságú áramkörökig terjed. Az általános gazdasági recesszió ellenére az 1980-as években a mikroelektronikai alkatrészek eladási értéke éves átlagban szinte töretlenül emelkedett.

1. táblázat

Az elektronikai alkatrésziparnak eladott vegyitermékek megoszlása a főbb alkatrészcsoportok között a fejlett tőkés országokban
(Ramsey--Nordhoy: ECN Chemscope, 1983. okt., 20--27. old.)

| Alkatrész csoport | Vegyitermékek megoszlása | | | | Évi átlat-növekedés % |
|------------------------------|--------------------------|-----|------------|-------------|-----------------------|
| | M USD 1982 | % | M USD 1987 | % (becslés) | |
| Félvezetők | 750 | 44 | 1500 | 48 | 15 |
| Passzív alkatrészek | 250 | 15 | 400 | 13 | 10 |
| Nyomtatott áramkörök | 650 | 38 | 900 | 29 | 7 |
| Optoelektronikai alkatrészek | 60 | 3 | 320 | 10 | 40 |
| Összesen | 1710 | 100 | 3120 | 100 | 13 |

Ennek megfelelően a mikroelektronikai alkatrésziparban felhasznált vegyianyagok forgalma is növekszik, amit az 1. táblázat adatai mutatnak. Mivel a különféle alkatrészek termelése térben és időben változik, az egyes

2. táblázat

A félvezetőipar anyagfelhasználásának érték szerinti megoszlása a fejlett tőkés országokban 1982-ben (ibid)

| Anyagfajta | Megoszlás, % | |
|--|--------------|----|
| Alapanyag (Si, GaAs stb.) | 44 | |
| Fotoreziszt | 6 | |
| Különféle vegyszerek (gázok, oldó- és marószerek stb.) | 9 | |
| Tokozóanyagok | 41 | |
| ezen belül kerámiák | | 17 |
| paszták | | 9 |
| tokozóanyagok | | 4 |
| egyéb | | 11 |
| Összesen | 100 | 41 |

anyagok/anyagcsoportok forgalma is változó. A legnagyobb minőségi követelményeket támazstó félvezetőipar anyagfelhasználását mutatja a 2. táblázat.

Az alkatrészek előállítási technológiája hosszú műveletsorból áll. A műveletek nagyobbik hányada valamilyen kémiai vagy fiziko-kémiai folyamat megvalósítását jelenti. Ezen folyamatok mélyreható ismerete alapvetően két okból fontos:

- az elérendő cél és
- a nemkívánatos jelenségek figyelembevétele szempontjából.

Gyakran előfordul, hogy ugyanannak a folyamatnak egyidejűleg hasznos és káros hatásai vannak.

A mikroelektronikai alkatrészek előállítási technológiáiban előforduló legfontosabb kémiai és fiziko-kémiai folyamatokat a 3. táblázatban foglaltuk össze, bemutatva az adott folyamat "pozitív" és "negatív" oldalát is.

A mikroelektronikai technológiákban használatos nagytisztaságú és/vagy különleges tulajdonságú vegyi anyagok tisztasága tulajdonképpen egyes szennyezők koncentrációjának célorientált csökkentését jelenti.

A legfontosabb szennyezők a 4. táblázatban láthatók (ez érvényes a fém anyagokra is).

A mikroelektronikai technológiákban felhasznált vegyi anyagok rendkívül sokfélék, amit az alábbi felsorolással kívánunk érzékeltetni (halmazállapot szerinti csoportosításban):

Gázok

- vivőgázok (N_2 , H_2 , O_2 , Ar, He)
- reaktív gázok (SiH_4 , PH_3 , B_2H_6 , AsH_3 ... plazmagázok (CF_4))

Folyadékok

- oldószerek (metanol, etanol, i-propanol, acetón, benzol, toluol, xilol, klórozott és fluorozott szénhidrogének)
- marószerek (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 (65 és 100%), ecetsav, NH_4OH , H_2O_2 , HF , NH_4F , H_3PO_4)
- foto- és elektron (röntgen) reziszték és segédoldataik
- adalékanyagok és CVD technológiák folyékony anyagai ($POCl_3$, $AsCl_3$, BBr_3 , $SiCl_4$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2)
- nagytisztaságú víz

Szilárd anyagok

- tokozógyanták (szilikon, epoxi, melamin)
- csiszolóporok (SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , CeO_2)
- kerámiák és üvegek (Al_2O_3 , BeO , AlN , kvarc, boroszilikát stb.)

3. táblázat

A mikroelektronikai technológiákban alkalmazott legfontosabb kémiai és fiziko-kémiai folyamatok

| Folyamat | alkalmazásra | Példák káros hatásra |
|---|--|--|
| Diffúzió | Félvezetők adalékolása | Fém félvezető interdiffúzió következtében rövidzár az eszközben Kerámia és üveg hordozók alkáli tartalma kidiffundál a rajtuk lévő rétegekbe és elektromos instabilitást okoz |
| Oxidáció -- termikus -- anódos | Maszkoló SiO_2 -réteg növesztése kondenzátor dielektrikum rétegek ($\text{TaN-Ta}_2\text{O}_5$) előállítás | Bór-adalék koncentrációja lecsökken a Si alapanyag felületi rétegében |
| Pirolízis (CVD) | Epitaxiális és polikristályos Si, valamint különféle dielektrikum rétegek leválasztása | Oda is válik le réteg, ahová nem kellene (pl. reaktorfal) |
| Kémiai oldódás, sóképződés | Nedves kémiai marási műveletek | Túlmarás |
| Gázkiszülés | Száraz kémiai (plazmás) marási műveletek, plazmás rétegleválasztások | A plazma rekombinációs folyamatokban keletkező sugárzások elektromos instabilitást okoznak a MOS-félvezető eszközökben |
| Fotonok abszorpciója (anyagrendszerek fényérzékenysége) | Ábrakialakítás fotolitográfiával | Bórüveg marásnál oldhatatlan poli-metaborát képződik fény hatására |

Tixotrop anyagok

- vastagréteg paszták (vezető, ellenállás, dielektrikum)
- ragasztók (vezető, nem vezető)

4. táblázat

A nagy tisztaságú vegyszerek legfontosabb szennyezői

| Szennyezők | Max. koncentráció ppm | Káros hatásuk |
|--|-----------------------------|---|
| Alkáliák (Na, K, Li) | 0,1 | Elektromos instabilitás ($Q_{Na} > 10^{11}/\text{cm}^2$ esetén a MOS félvezető eszközök tönkremen- nek) |
| Félvezetők vezetési tulajdonságait befolyásoló fémek (Si esetén Al, Ga, In, As, Sb, Bi) (GaAs esetén C, Si, Ge) | 1 | Vezetési tulajdonságokat ront- ják |
| Nemesfémek (Au, Ag, Pt, Pd) | 1--10 | Töltéshordozó rekombinációs centrumokat hoznak létre (ez hasznos is lehet) |
| Szénhidrogének, szénoxidok | 1--3 vpm vegyületenként | CVD rétegleválasztásoknál a ré- tegbe szén és/vagy oxid épül be |
| Egyéb -- konkrét felhasználási céltól függően (pl. NiCr targetek széntartal- ma) | | |

Ez a felsorolás hosszú, de nem teljes. Legtöbbjüket nyugatról lehet beszerezni, de hazai eredményekről is beszélhetünk. Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében az előző öt éves terv mikroelektronikai kormányprogramjának anyagi háttérével kidolgozták a nagy tisztaságú szerves oldószerek előállítás-
si technológiáját és berendezkedtek a kísérleti gyártásra. Ez a gyártókapa-
citás akkora, hogy fedezi a MEV gyöngyösi IC szerelő üzemének nt. acetone i-
gényeit, továbbá más oldószerek tisztítására is képes. Hasonló a helyzet a
Műanyagipari Kutató Intézetben kifejlesztett melamin-gyantával, melyet szin-
tén a MEV gyöngyösi üzemében használnak az epoxi-gyantas tokozó szerszámok
tisztítására.

A VEGYIPAR TÁVLATI FEJLESZTÉSE 2000-IG ÉS AZ AZT KÖVETŐ IDŐSZAKBAN

Egy távlati tervezéssel foglalkozó hozzászólás arra csábítja az embert, hogy merészen elengedje a képzelőerejét és azokból az előadásokból, amelyeket itt Márta akadémikus, Holló akadémikus, de más előttem szólók is elmondtak, megpróbálja felvázolni, milyen is lesz a magyar vegyipar tíz év, húsz év vagy huszonöt év múlva.

Ha ezt tenném, tehát bátran elengedném a képzelőerőmet, a fantáziámat, akkor itt lelki szemeim előtt egy mikroprocesszorokkal vezényelt, különleges tulajdonságú kerámiák előállításáról, polimer folyadékkristályok gyártásáról, elektromosan vezető és félvezető szerves polimerek széles körű alkalmazásáról, soha nem látott biológiailag aktív vegyületek technológizálásáról és sok más egyéb dologról kellene beszélnem.

Minden bizonnyal ezek közül az ezredfordulóra vagy 2010 körülre nagyon sok minden meg fog valósulni. Az ismeretek bővülése, a mennyiségi változások új minőségi állapotot teremtenek a kémiában és annak gyakorlati alkalmazásában, a vegyiparban is. Azt gondolom azonban, hogy nem adatik meg mindnyájunknak mindezt megérni.

Találóan jegyezte meg az egyik -- bár nem természettudományokkal foglalkozó -- amerikai tudós-politikus, hogy a tudós és a gyakorló szakember között az a különbség, hogy a tudós fennköltten fejtheti ki nézeteit a jövő eseményeiről, jelenségekről, a gyakorló szakember pedig izzadtan lohol az események, a jelenségek után, és akkor sem biztos, hogy a helyes irányba.

Mivel jómagam az utóbbiak csoportjába tartozom, ezért csak arra vállalkozhatom, hogy néhány, már jelenleg érzékelhető dologról szóljak, a közeli és a távolabbi jövőt illetően.

Mit is várunk a vegyipartól, a vegyiparban 1995-ig? Talán ez az első periódus, amit át lehet látni, át lehet tekinteni.

A vegyipar fejlődését és a vegyipartól való elvárásokat nem szakíthatjuk el az ország jelenlegi gazdasági helyzetétől. Hogy milyen helyzetben van ma a magyar gazdaság, ez közsímet, a közelmúltban foglalkoztak vele illetékes párt- és állami szervek, nem fogom elismételni. Ebből világos, hogy a fejlesztés lehetőségei a vegyiparban is, ugyanúgy mint az egész gazdaságban, 1995-ig korlátozottak lesznek. Előzetes becslések szerint 1990-ig -- most csak erről az időről szólok -- az 1986-ban tényszerűen elért 224 milliárd forintos összeruházási színvonal évente mintegy 4-5 százalékot fog nőni.

Ugyanez a beruházási növekedési ütem prognosztizálható átlagosan 1995-ig is. A vegyipar a népgazdaság egészen belül meghatározó ágazat, ezért az átlagostól a beruházás növekedési üteme el fog térni és 1990 után várhatóan évi 8-10 százalékra becsülhető. Tehát az átlagos növekedésnek mintegy kétszerese várható a vegyiparban 1990--1995 között.

Hangsúlyozni kívánom, hogy a vegyipar fejlődésében meghatározó a műszaki fejlesztési politika, a műszaki fejlesztés végzése, finanszírozása. Azok a rendkívüli, biztató és szinte elkápráztató nagy eredmények, amelyekről Márta akadémikus szólt, azoknak nagy része nem véletlenül az Egyesült Államokban született. Nézzük meg, mit fordít az Egyesült Államok műszaki fejlesztésére, hogy magunkat reálisan el tudjuk helyezni a fejlesztők sorában: 1975--1986 között -- tehát 11 év alatt -- az USA megkétszerezte a K + F ráfordításait. Jelenleg a K + F területre az USA egymaga többet költ és több kutatót foglalkoztat, mint az NSZK, Franciaország, Anglia és Japán együttvéve. Érdekes ezen elgondolkodni.

A nemzeti össztermék -- tehát nem a nemzeti jövedelem -- 2,3 százalékát fordítja e terület finanszírozására. A K + F források 50 százalékát az állami költségvetés biztosítja -- ennek hangsúlyozása igen fontos -- és az állam dolgozza ki és hagyja jóvá a fejlesztés elveit, a finanszírozás szabályait is a műszaki fejlesztésre. Ebből látható, hogy a jövőt meghatározó fejlesztések irányítása az USA-ban is -- a piac uralma ellenére -- állami kézben van. Ez fontos tanulság a mi számunkra is.

Érdekes ugyanakkor a K + F források megoszlása az USA-ban. A források összfelhasználásából mintegy 73 százalék kerül a vállalatokhoz és 12 százalék az állami kutatóintézetekhez. A fennmaradó hányad az egyetemeknek jut. Nyilvánvaló, hogy a források többségének vállalatokhoz való diszponálása a kutatási eredmények gyors megvalósulásában való érdekeltiséget, a piaci mechanizmusok e célra való igénybevételét célozzák. A kutatások vállalat-orientáltsága annál inkább érthető, mert a mérnökök 4/5-e és a tudósok fele az iparban dolgozik.

Ha végiggondoljuk mindezeket, akkor láthatjuk, hogy milyen anyagi és személyi feltételek kelljenek ahhoz, hogy a két főelőadásban vázolt kutatási eredmények megszülessenek.

El kell még mondanom azt, hogy a Szovjetunióban megindult változások nagyon rövid idő alatt érzékelhetően megpezsdítették a tudományos kutatást, a tudományos és műszaki életet, és várható, hogy pár éven belül ott is a kémia és a vegyipar területén komoly eredmények születnek, hiszen nagyon nagy szellemi és anyagi erőt összpontosítottak a K + F szférában.

Tehát nekünk fejlődésünk meghatározásakor a következő 5, 10 vagy 15 évben, figyelembe kell vennünk, hogy mit tudnak és mit fognak tenni a "nagyok" anyagi és személyi eszközeik birtokában, s a realitások talaján állva kell fejleszteniünk.

Mi a műszaki fejlesztési politikánkban — bármilyen nehéz helyzetben van is az ország — nem fogjuk vissza a fejlesztésre fordítható eszközöket. Csökkentjük a belső lakossági fogyasztást, kissé korlátozzuk a beruházásokat, de a műszaki fejlesztésre fordított összeget nem engedjük csökkenteni. Egyezően a hozzánk hasonló fejlettségű és gazdasági erejű országokban kialakult hányaddal, a $K + F$ -re a nemzeti jövedelem 3 százalékát minden körülmények között biztosítani fogjuk. Ez évi 30 milliárd forintot jelent. Ha ehhez hozzá tesszük azt az összeget is, amit — költségként ugyan — a vállalatoknál a fejlesztésekre elszámolnak, akkor ez valamivel több, tehát mintegy 33–35 milliárd forintot tesz ki évente. Ezt az összeget szűkösnek, de elégségesnek tartjuk ahhoz, hogy a műszaki fejlesztési célok megvalósuljanak, és mindent elkövetünk, hogy a lehető legcélraorientáltabban kerüljenek felhasználásra.

A műszaki fejlesztés — folyjék az akadémiai kutatóintézetben vagy vállalatnál — a magyar ipar kibontakozásának és a gazdaság kibontakozásának egyetlen reális útja. A ma műszaki fejlesztése nem fogható fel másként, mint a holnap termelése, ezért a $K + F$ -nek szabad útja van és ez a tervezés alatt álló új adórendszer elveiben is tükröződni fog. Természetesen preferálni fogjuk ezt a területet.

Mit várunk a vegyipartól 1995-ig? — teszem fel még egyszer a kérdést.

A vegyipartól, a társadalmi elvárásokkal egyezően, a jelenlegi gazdasági helyzetünkből fakadó legfontosabb feladatok megoldását vagy az abban való részvételt várjuk. Mivel a magyar gazdaságban ma a legfontosabb kérdés a konvertibilis fizetési képesség megőrzése, ezért a vegyipartól is azt várjuk, hogy jelentősen járuljon hozzá az ország konvertibilis fizetési mérlegének javításához.

Ennek két útja van: növelni kell a tőkés viszonylatú kivitelt és csökkenteni a dollár relációjú importot. Erről szólt előttem az Ipari Minisztérium képviselője. Ehhez nyilván az iparban és a vegyiparban is bizonyos termék- és termelési szerkezet változtatásra van szükség. A termékszerkezetváltás alapjában véve vállalati feladat, míg az állam feladata az infrastruktúra alakítása és a nagy horderejű visszafejlesztések támogatása. Annál is inkább igaz ez, mert az igazi műszaki és piaci ismeretek a vállalatoknál vannak, ott lehet a szükségleteket, igényeket értékelni.

A tőkés exportnál egy nagyon fontos dologra kell a figyelmet felhívnom. Az előadásokból, amik előttem elhangzottak, de különösen Márta akadémikus előadásából világosan érezhető volt, hogy gyorsul a műszaki fejlődés. Az elmondottakból az is látható, hogy elsősorban a fejlett országokban lesz ez igen gyors. Mivel extraprofitot csak korszerű termékeken lehet realizálni, ezért a fejlett országok piaci pozíciói javulnak és -- minden mesterkelt konstrukció ellenére -- romlik a nyersanyag- és energiaexportőrök helyzete.

Romlik azonban azoknak az országoknak a helyzete is, amelyek kivitelükben magas anyag- és energiatartalmú termékeket értékesítenek. Sajnos, Magyarország ez utóbbiak közé tartozik, hiszen 1980--85 között a fejlett országok felé menő exportjában Magyarországnak az energiahordozók, a kohászati és a vegyipari alapanyagok mintegy 60 százalékban szerepeltek. Ebből következik, hogy exportunkban a magas feldolgozottsági fokú termékeket kell forszírozni. Nem tudtam, hogy ennek érdekében az Akadémia Elnöksége megkereséssel fordult az ipari miniszterhez, de teljes egészében egyetértünk azzal, hogy a vegyipari termékek exportjában a magas feldolgozottsági fok elérését kell célul kitűzni.

Hadd mondjak egy példát ennek érzékeltetésére. Ha egységnyi ortoxilol világpiaci árát 1-nek veszem, akkor az abból katalitikus oxidációval készült ftálsavanhidrid világpiaci ára 1,3, az ebből készülő ftálimid világpiaci ára már 2, a belőle előállítható antranilsavé pedig 3 és az antranilsav felhasználásával készülő növényvédőszerben pedig az érték sokszorozódik.

Nyilván érthető és támogatjuk a vegyipari vállalatoknak azt a törekvését, hogy ne benzolt, ne toluolt, ne xilolt adjanak el közvetlenül tőkés exportra -- bár ez lényegesen egyszerűbb, hiszen majdnem tőzsdei áru --, hanem ennek a továbbfeldolgozott származékait, mert a haszon így többszöröződik. A vertikum, a feldolgozottsági fok növelése a termelési szerkezet átalakításának egyik útja.

A tőkés import kiváltása ugyancsak fontos feladata a vegyiparnak. A népgazdaság -- ahogy erről az Ipari Minisztérium képviselője szólt -- 1986-ban 4667 millió dollár értékű importot hozott be és ebből a vegyi termékek hányada 1236 millió dollárt tett ki, vagyis az összes import 26 százalékát.

A magyar vegyipar fejlesztése igen foghíjas volt az elmúlt évtizedekben. Hogy mi volt ennek az oka, hogy ez jó volt-e vagy rossz, azt nyilván majd az ipartörténet elemzi. Tény azonban, hogy csak kénsavból, salétromsavból, sósavból, néha klórból, továbbá ammóniából és néhány olefinkémiai termékéből van országunkban viszonylagos bőség. Nincsenek alkoholok, aldehidek, alig van aminféleség és az intermediereket is könnyen össze tudjuk számolni.

A hiányok pótlása most importból, a bonyolultabb termékeké tőkés importból történik. Mint említettem, a vegyipari jellegű termékek importja 1986-ban 1,2 milliárd dollár fölött volt. Ennek felét használja fel a vegyipar saját termeléséhez és 600 millió dollár körüli import van, amit más ágazatok használnak fel. Ebben benne van mintegy 60 millió dollárral az import növényvédőszer, 15 millió dollárral az építőipari kemikáliák, több tízmillió dollárért speciális műanyag és egyéb csomagolóanyagokat, háztartási vegyszereket és ipari segédanyagokat veszünk.

Úgy gondolom, hogy ma már senkiben nem merült fel az autarkiaóra való törekvés. Ellenkezőleg, az ipar vezetőinek az a célja — és csak az lehet az iparpolitika célja —, hogy mind jobban integrálódjunk a nemzetközi munkamegosztásba. Az 1236 millió dollár/év vegyipari jellegű termék-import azonban olyan nagy teher az adósságválsággal küszködő gazdaságon, hogy ennek részbeni kiváltása — a nemzetközi munkamegosztás sérelme nélkül — mindenképpen szükséges.

E téren a nagyértékű és több célra felhasználható intermedierek gyártására, továbbá a tőkés és a szocialista piacon egyaránt keresett termékek gyártására gondolunk.

A tőkés import kiváltásánál külön is szólnom kell arról, hogy szocialista relációban importlehetőségeink kihasználatlanok. Majdnem mindegyik KGST-országgal — a Szovjetuniót kivéve — követelő helyzetben vagyunk, jelentős kintlévőségeink vannak. Lehetőségünk volna ezekből az országokból vegyipari gép- és berendezés, továbbá vegyianyag beszerzésére.

Nem egy esetben a gyenge minőség és a kedvezőtlen szállítási feltételek gátolják a szocialista importot. Mérnöki munkára, fejlesztő munkára van szükség ahhoz, hogy a gyengébb minőségű termék is használható legyen, s nagyobb veszteség nélkül abból piacképes árut lehessen előállítani. Ez ma rendkívül fontos műszaki, mérnöki, kutatói feladat, mert a rubel relációjú import növeléséhez alapvető népgazdasági érdek fűződik. Enélkül a rubelelszámolású exportunk sem növelhető. Azért húzom ezt alá, mert mindnyájunknak, akik e területen dolgozunk, közös feladatunk, hogy a szocialista importnak ilyen természetű műszaki gátjait elhárítsuk.

Az a fontos feladatunk 1995-ig, hogy fejlődjék az a termelési kör a vegyiparon belül, amelyik az élenjáró technikát képviseli vagy azt követéssel közelíti. A meglévő bázison 1995-ig ilyennek tekintjük a petrokémiai fejlesztéseket, az intermediér fejlesztéseket, gyógyszeripari fejlesztéseket és a speciális műanyagok fejlesztését.

Feladatunk az is, hogy megőrizzük a vegyiparnak azt a részét, ami — különféle okok miatt — érdemben nem fejleszthető, de ma is és a jövőben is szükség lesz rá. Meg kell ezt is őrizni, szinten kell tartanunk. Ugyanakkor leállítani mindazt, ami korszerűtlen, környezetszennyező, s amelyiknek a terméke tartósan ráfizetéssel értékesíthető. A példákat az Ipari Minisztérium képviselője ugyancsak elmondta.

Feladatunk, hogy részt vegyünk a nemzetközi munkamegosztásban, mind szocialista, mind tőkés partnereinkkel, és törekedjünk arra, hogy a működő tőkét ide behozzuk. A működő tőkével együtt be kell hoznunk a korszerű technikat, technológiát és — ami nem utolsó szempont — behozzuk a korszerű managementet, amiben ugyancsak nagy hiánya van a magyar iparnak.

A magyar vegyiparban, helyesebben fogalmazva, a magyar vegyész-társadalomban óriási szellemi erő összpontosul. Bizonyítják ezt a magyar vegyészek kutatási eredményei, találmányai, amire itt Hardy Gyula akadémikus majdnem minden előadás után utalt. Bizonyítja a magyar származású és hazai képzésű vegyészek érzékelhető szerepe a világ vegyiparában.

Sajátságos ellentmondás, hogy a magyar vegyipar fejlődésében csak részben tükröződik ez a nagy szellemi potenciál. Ha ennek okait végiggondoljuk, nyilvánvalóan azt látjuk, azt érzékeljük, hogy Magyarországon rendkívül nehéz a kutatási eredmények technológizálása, vagyis a kutatási eredményeknek a gyakorlatba való átültetése és megvalósítása. Ennek két alapvető oka van. Az egyik a hazai vegyipari gép-, armatúragyártás elmaradottsága, a műszer, automatika és a műveletszabályozó körök gyártásának hiánya, ami szinte lehetetlenné teszi a kutatási eredmények gyors technológizálását.

Ezen kell és tudunk is segíteni. Célul tűztük ki, hogy ezt az ágazatot fejlesztjük és ezzel is elősegítjük a vegyipar fejlődését. Természetesen a gép, armatúra, műszer, szabályozó körök konvertibilis importból is beszerezhetők. Erről sem mondunk le, azonban ehhez deviza fedezetet kell teremteni.

Az elmaradásnak vagy a nehéz technológizálásnak van egy másik oka is. Kevés a jó vegyipari konstruktőr. Itt viszont importtal nem nagyon tudunk segíteni. Most, amikor olyan időszakban vagyunk és olyan időszakban leszünk még jó néhány évig, hogy nagy vegyipari fejlesztéseket nem tudunk indítani, véghezvinni, nehéz helyzetbe kerülnek a konstruktóri irodák, a tervező intézetek. Ott vannak a szaktervezők kellő munka nélkül, kellő lekötés nélkül, jelentéktelen munkákon. A tehetségesebbje elmegy a vállalatokhoz — ami önmagában még nem baj —, de nem biztos, hogy ott is konstruktóri munkát fog végezni. Holott a konstruktóri munka és képesség egy csodálatos adottság, ami nem adatik meg minden mérnöknek, ilyen például a térbenlátás képessége

vagy valamilyen gyártási folyamatnak papíron való elképzelése, ami még csak a fejekben létezik, s az, hogy a tervezett létesítmény a felépítés után az elképzelésnek megfelelően fog működni.

Meg kell tehát ezt a konstruktóri, tervező-szerkesztő gárdát őrizni, mert ha ezt nem tesszük meg, akkor a magyar vegyipar fejlődése az 1995-ös év után is nagyon nehéz helyzetbe fog kerülni, és nehezen lesz megvalósítható.

A 2000 utáni fejlődésről néhány szót.

Nyilván nagyon nehéz itt ma erről komolyan beszélnünk. Azért nehéz, mert a következő időszak, a következő 7-8 év teljesítménye alapvetően megszabja azt, hogy mi lesz 2000 után. Ha sikerül nekünk a következő 5-7 évet talpon állva, eredményesen végigvinnünk, akkor van lehetőség arra, hogy 2000 után a magyar vegyipar, de az egész magyar gazdaság fellendüljön úgy, ahogy erről itt előadásunkban szóltunk.

Ha nem tudunk markáns és jelentős eredményeket elérni, akkor rendkívül nehéz lesz a kibontakozás, rendkívül nehéz lesz azt az álmot, amit itt bevezetőmben mondtam, vagy azt az elképzelést, amiről itt hallottunk, megvalósítani. Ezért szíves engedelmmükkel úgy gondolom, hogy fölösleges lenne nekem itt 2000-re számokat sorolnom, mert a mai magyar valóság azt számtalanszor korrigálni fogja még.

Inkább elmondanék néhány elvet, amihez tartjuk magunkat és ami vezérel bennünket, amikor 2000 utánra gondolunk, hiszen ezeken gondolkodunk és ilyen irányú munka folyik.

Az egyik ilyen alapelv az, hogy keressük a magunk számára a modellt, nézzük azt, hogy hogyan folyik a műszaki fejlesztés, annak a hasznosítása, hogyan folyik a távlati tervezés a hozzánk hasonló adottságú szocialista országokban. Azt is nézzük, hogy a hozzánk hasonló adottságú tőkés rendszerű országokban milyen irányban fejlesztenek. A tanulságokat igyekszünk a saját magunk számára hasznosítani.

Máris igen jó modell-adatokat szereztünk és próbáljuk ezeket hazai viszonyainkra alkalmazni.

A következő gondolat az, hogy nagyon szoros együttműködésre van szükség az alapkutatók, az alkalmazott kutatók és a termelő vállalatok között a kutatási irányok helyes felmérésére, s ebben az állam koordinációs szerepének erősödnie kell. Nem szabad, hogy úgy tűnjék, mintha én most ellene beszélnek az egészséges piaci folyamatok kibontakozásának, mert ha visszahivatkozom azokra az adatokra, amiket az amerikai kutatásról mondtam, akkor kiderül, hogy minden fejlett tőkés országban a kutatásban, a kutatási irányokban, annak finanszírozásában az államnak meghatározó szerepe van.

Jó irányú kezdeményezések történnek nálunk is, lásd az OTKÁ-t és annak továbbfejlesztését. Reméljük, hogy sikerül ezt a szoros együttműködést megteremteni alapkutatók és alkalmazott kutatók és vállalatok között.

Nagyon fontosnak tartjuk, hogy a szerény pénzforrásokat a legfontosabb kutatási irányokra összpontosítsuk. Hogy melyek lesznek ezek, az az előadásokból kirajzolódott, de majd még ezek közül kell kiválasztani azt, amihez a magyar szellemi potenciálnak különösen nagy affinitása van és amelyeknek tradíciói is vannak bizonyos értelemben.

Fontosnak tartjuk, hogy a fejlesztés a komplex feldolgozás, a hulladékmentes vagy hulladékszegény technológiák irányába haladjon. Át kell gondolnunk jó néhány ma élő koncepciót. Nyilvánvaló, hogy Magyarország nem lehet a vas és acél országa, amikor olyan szerkezeti anyag váltásokról van szó, mint amit itt az előadásban hallottunk. Nyilvánvaló, hogy nem a réz kohósítását kell forszírozni, ha az üvegszáloptika terjed el. Nem akarom tovább sorolni.

Jó néhány ma élő koncepciót át kell gondolni és a világ, a hazai tudományos kutatás eredményeihez hozzá kell igazítani. Ezt a gyorsuló fejlődés miatt folyamatos feladatnak kell felfogni. Ez alapvető feladata a tervező szervezeteknek.

Az elektronizációt társadalmi méretűvé kell tenni. Tanulmányozva Ausztriában, Svédországban és néhány más fejlett országban folyó fejlesztési programokat, látjuk, hogy a műszaki fejlesztést és haladást az elektronizáció társadalmi méretűvé tételével kívánják elérni. Van ilyen programunk nekünk is, tartalommal kell ezt megtölteni és abból eredményeket kihozni.

Az analitikát társadalmi méretű üggyé kell Magyarországon tenni. Pungor akadémikus javasolta ezt más alkalommal, s mi magunkévá tesszük ezt; mert nincs takarékos anyaggazdálkodás, és általában nincs takarékos gazdálkodás fejlett és általánosan elterjedt analitika nélkül. Nagyon érdekes volt az, amit ezzel kapcsolatban itt Jobst akadémikus elmondott, más összefüggésben. Éppen ezért az analitika alkalmazását — valamelyik programba beillesztve — társadalmi méretűvé akarjuk tenni.

Azt is fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy az oktatás és képzés korszerűsítése is fontos feladatunk lesz a következő évtizedben és 2000 után is, hiszen fel kell készíteni a társadalmat a K+F eredményeinek a befogadására. Különösen fontos az, hogy elismertessük a kémia szerepét a társadalomban, hogy leküzdjük az ellenszenvet, ami a társadalomban a vegyiparral és a kémiával szemben megnyilatkozik. Magunkat nem kell erre itt meggyőzni, de kötelességünk kifelé is minden eszközzel a kémia elismertetését elérni. Nyilván-

való, hogy a legjobb "koponyákat" meg kell nyerni arra, hogy a vegyipar területén, a kémia területén dolgozzanak. Ennek a különlegesen csodálatos világnak a további megismeréséhez és felhasználásához tehetséges emberekre van szükség. A magyar kémikusok, ha hírnevet szereztek, azért szerezték, mert kiváló képességű emberek művelték a kémiát. Hadd hivatkozzam itt nagy elődeinkre nevük felsorolása nélkül.

Mi a vegyipart a jövő ágazatának tekintjük, ennek szellemében támogatjuk, fejlesztését preferáljuk.

A szabályozó rendszert úgy alakítjuk, hogy a vegyipari vállalatok érdekelték legyenek a fejlesztésben és érdekelték legyenek a vegyipar beruházásában, új termékek létrehozásában. A vegyipari vállalatokat úgy ösztönözzük, hogy vigyázzanak a környezetre, a környezeti áthatásokat állandóan vizsgálják és legyen állandó visszacsatolás, ha ez az áthatás káros.

És végül szeretném hangsúlyozni: meg vagyunk győződve arról, hogy 1995-ig túl leszünk nehézségeinken, s ez alatt az idő alatt, amíg kevés lesz a pénzünk a fejlesztésekre, jelentős szellemi erőket tudunk koncentrálni, át tudjuk gondolni programjainkat a vegyipar vonatkozásában és egy nagyobb léptékkel, anyagi eszközök birtokában 1995 után mód lesz a vegyipar jelentős föllendítésére, abban a szellemben, ahogy itt előttem az előadók szóltak.

HOZZÁSZÓLÁSOK

INCZÉDY JÁNOS, a kémiai tudomány doktora

Márta Ferenc akadémikus előadásából, továbbá a különböző területek kémiai vonatkozásainak bemutatásából nagyon világosan kiderült, hogy a korszerű kémiának, a kémia legújabb eredményeinek központi szerepe van a természettudományok fejlődésében, és hasonlóképpen elengedhetetlenül fontos szerepe van a korszerű automatizált kémiai technológiának ma már nemcsak a vegyiparban, de mindazon iparágakban, ahol anyagok átalakítása folyik, az élelmiszeriparban, a szolgáltató ágazatokban és a környezetvédelemben is.

Egy másik, ennél még fontosabb tanulság az, hogy napjainkban egy olyan váltásnak vagyunk nemcsak tanúi, de szereplői, mely váltásnak jelentősége legalább akkora, mint volt 100 évvel ezelőtt a vegyipar megjelenése és a vegyipari termékeknek gyors elterjedése. Ez a váltás pedig úgy jellemezhető, hogy a vegyiparban a hagyományos összetételszabályozás helyett vagy összetételszabályozás mellett a szerkezetszabályozás lépett előtérbe. Gondoljunk csak a

- mikroelektronikai eszközök, chipek gyártására,
- a folyadékkristályok,
- nagy szakítószilárdságú szénszálak,
- nagy szilárdságú szerkezeti anyagok,
- szupravezető kerámiák,
- monoklonális antitestek,
- nagy tisztaságú szintetikus bioaktív anyagok stb.

előállítására és forgalmazására.

A szerkezetszabályozással történő termeléshez pedig nemcsak nagy mértékben automatizált, komputerizált technológiákra, de nagy teljesítményű, korszerű nagy felbontóképességű műszerek rutin alkalmazására van szükség.

Az is megállapítható, hogy ma már az az idő eljárt, amikor a hagyományos — összetételkontrollált — vegyipar jelentett gazdasági húzóerőt. Napjainkban csak a rendkívül igényes és nagyon költséges technológiát igénylő szerkezet-kontrollált gyártása a húzóerő.

Legalább egy-két területen, az erők koncentrálásával nekünk is át kell lépnünk a szerkezet-szabályozással működő, számítógéppel irányított technológiára. Ez az egyetlen biztosíték ugyanis arra, hogy az egyre jobban leértékelődő iparunk olyan termékeket termeljen, melyekben a szellemi munka hányada jelentős.

Nem mentség az, hogy kis ország vagyunk. Ezt a lépést nemcsak a legfejlettebb gazdasági nagyhatalmak (USA, Japán) tették meg, de a kis országok közül Anglia, sőt a szomszédos Ausztria is. Igaz, hogy ezekben az országokban a műszaki szellemi tőke megbecsülése soha nem szenvedett csorbát.

Ha tehát gazdaságunk ki akar emelkedni abból a súlyos helyzetéből, amelyben jelenleg van, és gondoskodni kívánunk nemzetünk jövőjéről, műszaki gazdasági fejlődésünk európai szintre hozásáról, nagyon sürgős lépésváltásra van szükség:

- biztosítani kell a feltételeket a magas színvonalon és korszerű eszközökkel történő kémiai kutatásokhoz,

- meg kell teremteni a széles társadalmi rétegekre kiterjedő kémiai kultúrát,

- a termelő és szolgáltató ágazatokban korszerű és igényes kémiai technológiai rendszerekre van szükség,

- és mindezekon felül nagy tudásszintű, széles látókörű, kreatív gondolkodású, kémiához értő, alkotó értelmiséget kell jelentős számban képeznünk.

Sajnos hazánkban az említett 4 alapvető követelmény teljesítésével súlyos gondok vannak.

A kémiai kutatóhelyek évek óta nélkülözik a legfontosabb, korszerű szerkezetvizsgáló műszereket. A fejlett országoktól a lemaradás — figyelembe véve a kutatást szolgáló műszerek gyors leértékelődését — ma már 15—20 évre becsülhető. Jelenlegi gazdasági helyzetünkben haladéktalanul szükség lenne olyan szelektív fejlesztési program megvalósítására, mely a legfontosabb kutatócentrumokat a szinttartáshoz szükséges alapvető eszközökkel, műszerekkel folyamatosan, fennakadásmentesen ellátná.

Jelenleg hazánkban az elhibázott döntésekben megnyilvánuló hozzá nem érés, a kémiai kultúra hiánya, gyakran súlyos károkat okoz népgazdaságunknak és környezetünknek. Kellő kémiai és műszaki ismeretek birtokában ki lehetett volna küszöbölni olyan külföldi üzletkötéseket, melyek a veszélyes hazai hulladék megsemmisítésére irányultak, de valójában — amint később kiderült — az ide szállított "segédanyagok" révén a korábbinál is nagyobb veszélyt jelentettek környezetünknek.

Korszerű színvonalú technológiai rendszereink csupán elvétve vannak, mégpedig ott, ahol külföldi licenc vásárlás, új beruházás történt. Őriási biztonságot és könnyebbséget jelentene az ipari fejlesztéseinknek, a váratlanul felmerülő új típusú technológiák (pl. biotechnológia, mikroelektronikai eszközgyártás) bevezetésének, ha olyan alapvető és általánosan hasznosítható műveleti és technológiai kutatásokat tudnánk itthon szinten tartani,

mint pl. korszerű membránszűrős elválasztások alkalmazása, nagy hőmérsékletű reaktorok irányítása, szabályozása stb.

Sajnos jelenleg hazánkban nemcsak a költséges technológiai, műveleti laboratóriumok és eszközök hiányzanak, de egyre fokozódó súlyos gond az alkotó műszaki értelmiség képzése, utánpótlása és továbbképzése is.

A műszaki értelmiség jelenlegi hátrányos helyzete miatt a műszaki és természettudományos pályákra jelentkezők száma alacsony, és nem teszi lehetővé az egyébként megnövekedett feladatokra történő minőségi kiválasztást. A jelentkezők között nagyon kicsi azoknak a száma, akik a kémia műveléséhez elengedhetetlenül fontos angol (esetleg német vagy francia) nyelvismerettel is rendelkeznének. Az egyetemi oktatás a jelenlegi lekopott, elavult műszer- és eszközállomány miatt, továbbá egyes helyeken a nem megfelelő oktató személye miatt alig alkalmas az önálló alkotómunkára való nevelésre. Kellő felszerelés és kellő tudományos légkör hiányában nem tudnak kialakulni azok a rendkívül fontos műhelyek, amelyekben a fiatal vegyész- és vegyészmérnök-hallgatók az alkotó munkába bekapcsolódhatnak és a korszerű kutatás, fejlesztés eszközeivel, azok használatával megismerkedhetnek. Ha az egyetemi képzés módján, színvonalán és eszközellátottságán sürgősen nem tudunk változtatni, úgy az elkövetkezendő tizedekben nemhogy felzárkózni nem tudunk, de a teljes elsivárosodáshoz, visszafordíthatatlan leépüléshez jutunk.

A Magyar Kémikusok Egyesületének vezetősége a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályával teljes egyetértésben az elmondottak alapján elhatározta -- a korábban elindított Kémia és társadalom program keretében -- A kémia távlatai Magyarországon című dokumentumanyag összeállítását.

A munkának célja a vegyészek, vegyészmérnökök, továbbá kémiával, kémiai technológiával foglalkozó egyéb műszaki és gazdasági szakemberek bevonásával, vagyis széles társadalmi összefogással olyan közös álláspont kialakítása és olyan ajánlások kidolgozása az elkövetkező 20--30 év fejlesztési programjával kapcsolatban, mely a kormányserveinknek, hatóságainknak munkáját megkönnyítené, vagyis döntéseikhez alapos információs anyagként szolgálna.

Az egyesület vezetősége a szakosztályainak, szakcsoportjainak, területi szervezeteinek, intézményi csoportjainak megküldött felhívásával mozgósítani kívánja az egyesület valamennyi tagját, továbbá a tagokon kívül mindazokat, akik a kémia fejlődésének -- és ezzel egyértelműen társadalmunk műszaki-gazdasági fejlődésének sorsát szívükön viselik és munkájukkal, javaslataikkal a dokumentumanyag összeállításához hozzá kívánnak járulni.

Nagyon fontosnak tartjuk, hogy az összeállításra kerülő anyag társadalmunk minél szélesebb rétegének közös véleményét tükrözze. Ezért a beérkezett

nyers vitaanyagokat, javaslatokat az MTA Kémiai osztályának és az MKE vezetőségének közös megállapodása alapján felkért személyekből álló bizottságok fogják összeállítani, majd az összeállított anyag a legkülönbözőbb fórumokon széles társadalmi vitára kerül. Elképzelés szerint csak a viták lezajlása után, a közmegegyezéssel történő esetleges módosítások elvégzése után kerülne az anyag végleges megfogalmazásra, majd a megfogalmazott dokumentumanyag az illetékes fórumok asztalára.

Nagyon reméljük, hogy az egész társadalmunk fejlődését, jövőjét érintő kezdeményezés sikerrel jár, vagyis sikerül közös akaratral, jó szándékkal olyan világos és reális anyagot készíteni, mely nagymértékben megkönnyíti hazánk vezetőinek, vezető szerveinek munkáját, és hasznára válik hazánk fejlődésének, biztosítva így gyermekeink, unokáink sorsát és jövőjét.

TÜDŐS FERENC, az MTA rendes tagja

Én nem készültem felszólalni, úgyhogy semmiféle szép kerek előadást nem fogok tartani, hanem a délelőtt elhangzottak kapcsán kívánczik ki belőlem néhány reflexió. Úgyhogy azon fésületlenül hadd mondjam el ezeket a gondolatokat.

Az ipari tárca képviselőjének, Szekeres Gábornak, illetve az Országos Terhivatal képviselőjének az előadása számomra nagyon örvendetes volt, de nem az az örvendetes, hogy számomra, hanem hogy a népgazdaság számára örvendetes, hogyha emellett a koncepció mellett az ipari tárca kitart. Ebből ugyanis én úgy érzem, hogy alapvető szemléletváltás következett be a vegyipar szerepének, súlyának és fontosságának megítélésében mind a két vonalon.

Nagyon régen az a benyomásom, hogy a vegyipar egésze is és azon belül az a szűkebb terület, ahol magam tevékenykedem, a műanyagipar, illetve a műanyagkémia bizonyos fokig defenzív helyzetet foglal el nálunk évtizedek óta. Ez a helyzet elég nehezen (legfeljebb a történelmi előzmények ismeretében) érthető, ismerve a vegyiparnak, illetve a műanyagiparnak a népgazdaságban játszott szerepét, valamint termelékenységi mutatóit.

Hogy illusztráljam ezt az álláspontot, elmondom, hogy kb. két évvel ezelőtt a legutóbbi ötéves terv tervezetének a bírálatára kért fel megtisztelő módon az Ipari Minisztérium. Meglepődve konstatáltam, hogy még ez a tervezet is csak a magyar műanyagfelhasználás kb. 75 százalékos hazai előállítását cé-

lozta meg, tehát azt tartalmazta, hogy műanyagfelhasználásunknak még ebben az öt éves tervben is kb. 25 százaléka import kell legyen.

A magyar műanyagipar fejlesztésének eddigi eredményei nagyon reménykeltőek, és úgy gondolom, hogy megvan a fejlesztéshez szükséges szellemi háttér. A kutatói gárda bizonyította az alkalmasságát nem egy eljárás kidolgozásával, többek között realizált eljárásoknak a kidolgozásával is arra, hogy további műanyagipari eljárások kidolgozására, illetve üzemésítésére képes.

A műanyagipar mérlegét kétféle szempontból lehet nézni. Lehet egyrészt a felhasznált műanyagok mennyisége oldaláról nézni és lehet a másik oldalról, az ár, az értékek oldaláról. És ebből a szempontból megtévesztő az a helyzet, ha mi a mennyiségi oldalt nézzük, mert akkor a nagy tömegben előállított műanyagok miatt úgy tűnik, mintha a teljes hazai műanyagigényt kielégítenénk.

Igen ám, de pontosan azok a termékek, amelyeket viszonylag kis mennyiségben importálunk -- ezeket újabban engineering műanyagoknak hívják --, pontosan ezek a viszonylag kis mennyiségű termékek azok, amelyeknek extrém magas ára van, nagyon nagy szellemi érték testesül meg ezekben a speciális műanyagokban, és ezért, ha az összecszerűségüket nézzük, akkor ezek nagyon lerontják a műanyagipar szaldóját.

Én azért beszélek erről éppen most, mert amikor egy tervjavaslat elkészült, akkor azon már alapvető változtatást eszközölni nyilvánvalóan nem lehet. De most a következő öt éves tervig van három és fél évünk, és lenne időnk arra, hogy nyugodtan, kapkodás nélkül végiggondoljuk a magyar műanyagipar mérlegét és most kezdjük el kijelölni azokat a feladatokat, amelyeknek a megoldásához már most, ebben az öt éves tervben hozzá kellene kezdenünk, úgy, hogy abból a következő öt éves tervben már eredmény lehessen.

Még annyit hadd tegyek hozzá: az mindenki számára mindig is világos volt, hogy az Ipari Minisztérium vezetői nem foghatnak hozzá többszáz ezer tonnás termelési volumenű gyártási eljárásoknak a hazai kifejlesztéséhez, mert ha a kémiai oldalát meg is lehetett volna oldani, akkor sincs remény arra, hogy ilyen üzemeket a hazai vegyipari gépgyártás produkálni tudjon, és akkor marad az egyetlen út, a kulcsrakész gyárok megvétele.

Visszont éppen ezek a viszonylag kis mennyiségű műanyagok azok, amelyek a hazai termelési körülmények között is eredményesen termelhetők lennének. Én a magyar gyógyszeripar kiemelkedő eredményeinek az egyik nagyon prózai zálogát abban látom, hogy azt -- elnézést a kifejezésért -- "pitlikémiával" lehet termelni. Nem kellene hozzá 200 000 tonnás automatizált gyártósorok. És ugyanez igaz a kis volumenben gyártott műanyagokra is, tehát a hazai adottságok mellett ezt is meg lehetne csinálni.

Én örömmel hallottam, hogy milyen problémát jelent az 1 milliárd 200 millió dolláros vegyipari termékek importja mind a két főhatóság vezetőinek, mert ebből arra gondolok, hogy döntő lépéseknek kell igen gyorsan bekövetkezniök, hogy ez az állapot megváltozzék.

De most a humort félretéve, az a megítélés, ami elhangzott, hogy a vegyipar a jövő ágazata, én ezt is először hallom Magyarországon. Úgyhogy ez is nagy örömmel tölthet el — gondolom — valamennyiünket.

Nem tudom, nem kellene-e sokkal komolyabban elgondolkodni a működő tőke bevonásáról. A Műanyagkémiai Munkabizottság egy héttel ezelőtt látogatta meg pl. a Chemiepurt, ami a BASF egyik leányvállalatának egy vegyesvállalata. Imponáló volt, hogy nagyon szépen átvették a német szervezettséget, pontosságot stb., olyan "tüchtigek", hogy ha kell, még aznapra tudnak szállítani. Nagyon imponáló volt mindaz, amit láttunk. De csak 17 ember dolgozik ott. Viszont a PEMÜ-nek, ami a viszonylag kis műanyagipari vállalatok közé tartozik, 2600 dolgozója van.

Ilyen arányok mellett a magyar vegyipar problémáját ilyen kis vegyesvállalatok nyilvánvalóan nem fogják megoldani. Én nem tudom, hogy nem kellene-e a közgazdászoknak valami olyan vegyesvállalati formát találni, amivel döntő áttörést lehetne elérni a külföldi működő tőke bevonásában. Ehhez esetleg bizonyos illúziókról, az önállósághoz tapadó illúziókról is le kellene mondanival. Ezt csak fölvetem, mint lehetőséget, mert az az érzésem, hogy a fejlesztésnek az az üteme, ami nagyon imponáló, tehát az, hogy az átlagütem kétszeresével fog a vegyipar fejlődni, ez abszolút értékben még mindig meglehetősen szerény ütem, és mi áttörést csak minőségileg és mennyiségileg nagyobb ugrással érhetnénk el.

És még egy apró részletkérdésre szeretnék kitérni, ha szabad. "Szűmet" melegítette Bérces Tibor lelkesedése a fotodegradáció és fotostabilizátorok kérdésében, de miután 15 éve műveljük ezt a területet, akkor — sajnos — azt is meg kell mondanom, miért nem kell a magyar iparnak sem az egyik, sem a másik.

Ami a fotostabilizátorokat illeti, mi kifejlesztettünk olyan fotostabilizátorokat, amelyekkel az agrofóliaként használt polietilén fóliákat számításkaink szerint három-négy termelési szezonra lehetett volna stabilizálni. Felajánlottuk a gyártó műnek, ahol éppen napirenden volt az agrofóliák élettartamának a meghosszabbítása (a korábban gyártott csak egy szezonos volt). Akkor a gyártó mű azt mondta, hogy köszönik szépen, ők kikínózták a meglévő stabilizátorokkal a két szezonost, nem tartanak igényt a négy szezonosra, mert két év alatt a parasztnak kapával úgys összevágják a fóliát.

A másik. Amíg Magyarországon a legolcsóbb PVC fóliában vagy polietilén fóliában el lehet adni a tejet és az egyéb előrecsomagolt terméket, akkor ki gondolhatja komolyan, hogy bármelyik vállalatot rá lehet venni arra, hogy drágább, önbomló fóliát vásároljon, illetve gyártson. Világos módon, amíg szigorú környezetvédelmi előírások meg nem gátolják a hagyományos fóliák használatát, addig az önbomló fólia realizálása szóba sem kerülhet.

Meg kell mondjam egyébként, hogy a probléma nagyon vonzó szakmai szempontból és mi jó pár évvel ezelőtt ajánlgattuk gyártóknak, de hallani sem voltak hajlandók arról, hogy drágább fóliát gyártsanak.

Egyebekben meg kell mondjam, hogy az iparnak ez a gondolkodása nemcsak a magyar iparra jellemző. Volt egy tárgyalásunk korábban a Standard Oil of New Jersey-vel sztirol gyártásánál alkalmazható inhibitorokról. Olvastak az egyik szabadalmunkról, és jelentkeztek, érdeklődtek a szabadalom iránt. Miért? Kiderült, hogy ők a sztirol gyártásánál az etilbenzol-sztirol szétválasztási (desztillációs) fázisában elemi ként használtak inhibitorként. Valóban, a kénnek van ilyen gyökfogó tulajdonsága. Világos módon ez a világ legolcsóbb inhibitora és ezzel a világon semmilyen szintetikus inhibitor nem konkurálhat.

Ezt ők évtizedeken keresztül csinálták és a gyártás során képződő kén-tartalmú "ragacsot" rendszeresen elégették, és ezzel természetesen a teljes felhasznált kénmennyiséget kén-dioxid formájában visszajuttatták az atmoszférába. Erre rájöttek a környezetvédők, és ezt a játékot leállították, úgyhogy ezek után a ragacsot nem tudták elégetni, hanem tárolták. De egyre reménytelenebb helyzetbe kerültek, mert félmillió tonnás termelésnek jó pár ezer tonna ilyen mellékterméke van csak évente. Akkor kezdtek el foglalkozni más inhibitor alkalmazásával. Tehát amíg a környezetvédelmi előírások nem szorították rá a Standard Oilt, kilátásba helyezve az üzem leállítását, addig az nem volt hajlandó jobb, hogy úgy mondjam: progresszívebb inhibitornak az alkalmazásán gondolkodni.

PUNGOR ERNŐ, az MTA rendes tagja

Az elmúlt pár órában itt kiváló előadásokban mutatta be a tudomány és az iparszervezés azt, hogy mi van most és mit várunk. A kép jó részében optimista volt. Bennem, sajnos, egy pesszimista kép él most, amit fel kellene oldani. Ezen a helyen szeretnék ennek hangot adni.

Az egyik az, hogy ezelőtt mintegy tíz nappal jelentette be a kormányzóvivő a televízión keresztül, hogy a K + F területet a kormány a pénzügyi nehézségek miatt lecsökkentette. S az OT elnökhelyettesétől hallottuk, hogy ez nem történik meg. Lehet, hogy a kommunikációnál valami probléma van, de egyet látunk, hogy az OTKA-megnyitások sem mennek, vagy leredukált összegekkel mennek, hogy nincs mögötte olyan tartalom, amiből lehetne vásárolni komoly dolgokat, hogy a konszignációs raktárakat, amelyek az ország iparának és tudományának a fenntartására szolgálnak, olyan korlátozásoknak vetették most alá a kormányzat részéről, az évi 6,9 millió dollár értékű felhasznált szervizanyagot, mint ami szükséges a 4500 mUSD-re menő nagyvolumenű importra. Ez megbénítja az ország életét, és hiába hadakozunk ellene. Meg kell mondanom, hogy a Tervhivatal nagyon sokat segített ebben, hogy valamit lépjen a Külkereskedelmi Minisztérium. A Külkereskedelmi Minisztérium leblokkolta ugyanakkor ezt. Kijöttek olyan rendelkezések, amelyek mellett olyan adminisztratív intézkedésekre van szükség, amelyek mellett nem lehet fenntartani értelmesen azt a meglévő műszer-, gépparkot, amellyel rendelkezünk.

Nem megy előre az a kérdés sem, amelyiket meg akartunk oldani, hogy ne kelljen sok pénzt kiadnunk műszerekért, gépekért, a gyors fejlesztéshez úgynevezett mobilis keretet biztosítsunk. Az Országos Kutatási Nagyműszer Bizottság kidolgozta ennek a kereteit és már úgy volt — az OT ebben segíteni akart —, hogy már meg lesz oldva. Jelenleg nem megy tovább. Az Akadimpex kapta volna meg a lehetőséget arra, hogy úgynevezett kis bevásárlásokkal a gyors importot segítse.

De van egy másik oldala is az ügynek. A K + F zónában most — régóta ismert szám — kb. évi 30 milliárd forint kerül elszámolásra. Én nagyon szeretném azt javasolni ezen a helyen is — már tettem egy pár helyen —, hogy számoltassa el a kormány, mire ment a 30 milliárd forint egy évben. Mert mi nekiálltunk az Akadémián utánanézni annak, hogy mennyi a K + F, ami a kutatás-fejlesztést szolgálja, és kiderült, hogy nekünk csak 8 milliárd jött ki. Tehát valahol differencia van. És lehet, hogy olyan dolgokra van használva, amelyekre nem szabad pénzt adnunk.

Ha én így gondolkodom tovább és azt mondom, hogy az országnak jelenleg 650—680 milliárd forint értékű az ipari termelése, ha jól tudom a számokat, ha 40 milliárd kb. az évi új termék, mely 12-14-15 éves megújulási periódust jelent, akkor 30 milliárd ehhez képest olyan pénzkidobás volna, amely egyúttal leminősítené a magyar tudományt és fejlesztést egyértelműen. Mert hogyha nem termeli meg a K + F zóna a négy-ötszörösét új termékben annak, amit ráfordítunk, akkor azt nem szabad fenntartani.

Éppen ezért azt javasolom, hogy az illetékesek, ne a nagy közvélemény előtt, de a K+F zóna közvéleménye előtt számoltassák el a felhasználókat. És ahova hiábavalóan ment a pénz, oda ne adjunk több pénzt. Mert oda kár azért a pénzért. Ez az ügyek egyik oldala.

A másik, amiért szomorú vagyok, és szomorúbb, mint az előbbi miatt, mert azon lehet segíteni, okos ember van egy sereg, aki ebben tud segíteni, ez a szabályozási technikához tartozó valami, aminél lehet gyorsan változtatni, vagy legalábbis gyorsabban. A másik sokkal nehezebb ügy.

Az ország valamikor megtervezett egy értelmiségi szintet, már tudniillik annak mennyiségét. Ha megnézzük, ma Európában az utolsó helyeken kullogunk ennek létszámában. Megyünk a 21. század felé, amelyik automatizált századnak néz ki, ahol az emberi fizikai munkának a felhasználása lecsökken, helyette az értelmi munka kell, és akkor ott tartunk most: Magyarországon az egyetemet végzettek száma egy-egy évjáratból 8 százalék körül van. Én most nem akarom Japánt mondani a 45 százalékával, mert az a másik véglet. De a Szovjetunió, azt hiszem, 15 százalékkal dolgozik, az NSZK 25 százalékkal és így tovább.

Ezekhez képest most mi olyan helyzetben vagyunk, hogy ha át kell térnünk a korszerű iparra és a korszerű társadalmi ügyvitelre stb.-re, nem lesz ember erre.

A helyzet az, hogy jelenleg a műszaki egyetemen már óriási a túlkereslet. Hogy ez irreális vagy nem irreális, az egy másik ügy. Egy-egy végzőnek 4-5-10 állást kínálnak. Ami tehát azt jelenti, hogy a társadalmon belül már megjelent egy ilyen igény.

De én most nem csak ezt nézem. Azt nézem, hogy át kell alakítanunk az iparunkat. A jelenlegi ipar és a jövő ipara között ha nem lesz meg az óriási differencia, akkor tönkremegy az ország teljesen. Mezőgazdasággal nem lehet fenntartani az országot, ezt mindenki látja, azt hiszem, mert a mezőgazdasági termékek önmagukban ma már a világgiacon olyan helyzetbe viszik az országot, hogy csak veszteségekkel lehet dolgozni.

Az ipart kell tehát gyorsan fölfejleszteni. Ehhez viszont kell a szakember. Most itt a nagy probléma. A televízió elé beültetnek egy technikust, egy mérnököt, és akkor megkérdi a riporter, "mit keres maga, technikus" -- "nyolcezer" -- "mit keres maga, mérnök" -- "ötezer".

Hirdeti a televízió sorban: "menjen el autóbuszvezetőnek nyolc általánossal -- 12000 forint". Megfordult az értékrendszer. Le kell egyszer a kormány megfelelő illetékesének az ország közvéleménye elé ülnie, s meg kell magyaráznia, hogy a családoknál meg kell fordítani az értékítéletet. Mert hiába fogja most akármilyen intézkedéssel egy állami szerv megemelni a létszámot

az egyetemi felvételnél, nincs honnan. Kevés az a család, amelyik a gyerekeit arra kényszerítse, hogy elmenjen értelmiséginek.

BERTÓTI IMRE, a kémiai tudomány kandidátusa

Mind az osztályülés fő beszámolója, mind pedig a korreferátumok érintették a korszerű kerámiák szerepét és egyre növekvő jelentőségét. A beszámoló kiváló áttekintést adott az anyagtudomány legújabb eredményeiről és a korszerű anyagok szinte teljes köréről, első helyen említve azok között a különleges kerámiákat. Hozzászólásomban szeretném kiegészíteni az elhangzottakat, indokolni az ún. különleges kerámiák jelentőségét, rámutatni azokra a speciális vonatkozásokra, melyek azt sugallják, hogy hazánkban a különleges kerámiai anyagok kutatása és fejlesztése adottságainkkal és tényleges lehetőségeinkkel kedvező összhangban álló, az ipari szerkezetváltáshoz több ponton kapcsolódó és azt serkentő feladat.

Előljáróban idézném J. Bell angol kutatónak a New Scientist 1984. januári számában tett kijelentését, mely szerint ahogyan az emberiség fejlődésének egyes korszakai az adott korra jellemző anyagféleségekről kő-, bronz- vagy vaskornak, a jelenkort atomkornak nevezték, a következőt lehet hogy a különleges kerámiák korának fogják elnevezni. Feltehetően e vélemény túlzó, de tény az, hogy az új típusú különleges kerámiák már eddig is számos területen kitüntetett jelentőségre tettek szert és kulcsszerepet játszanak számos terület technológiai megújításában.

A különleges kerámiák nem anyagi összetételüknél fogva, hanem tulajdonságaik igen előnyös kombinációi révén nyerték el a különleges nevet. Valójában a legközönségesebb, legelterjedtebb kémiai elemek, nevezetesen a Si, Al, O, N és C különböző vegyületeiből, szilárd oldataiból, illetve ezek társított (kompozit) rendszereiből állnak.

A műszaki kerámiák széles körű alkalmazását korábban elsősorban ridegségük és hősokk érzékenyséjük gátolta. A szívós kerámiák első generációját a megfelelően kialakított mikroszerkezettel bíró alumínium-oxidon sikerült létrehozni. A második és harmadik generációt a titán-karbiddal, valamint a cirkónium-oxiddal társított alumínium-oxid képviseli. A negyedik generációs szívós kerámiák szilícium-nitrid (Si_3N_4) vagy szilíciumkarbid (SiC) alapúak és ide sorolhatók az utóbbi évtizedben felfedezett, majd számos alkalmazásra

kifejlesztett SIALON-ok, melyek szilícium-nitrid-rácsú $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ ($x \leq 1$) összetételű szilárd oldatok.

Ezek a nitridkerámiák kristályszerkezetük és ionos-kovalens kémiai kötés-típusuk által meghatározott unikális tulajdonságkombinációkkal rendelkeznek, amelyek között elsősorban az igen magas (110–1300 °C) hőmérsékletekig megtartott nagy mechanikai szilárdság, az extrém körülmények között is kiváló korrózióállóság, továbbá az említendő, hogy igen jól viselik a gyorsan változó hő, továbbá a váltakozó előjelű mechanikai terhelést is, és mindemellett rendkívül kopásállóak. Ezeket a kerámiákat az "új", a "különleges" jelzők mellett műszaki kerámiáknak is nevezik, hiszen általuk a mérnöki gyakorlat olyan új szerkezeti anyagokhoz jutott, melyek alkalmazásával a hagyományos-tól lényegesen eltérő, feszített üzemmódban működő motorok, hőcserélők, alkatrészek, szerszámok stb. készíthetők. A robbanómotorok és gázturbinák üzemi hőmérsékletének 1100–1250 °C-ra való emelése tisztán termodinamikai megfontolások alapján is lényeges hatásfok-növeléshez vezet. Diesel-motoroknál 30–50%-os üzemanyag-megtakarítást sikerült már így elérni. Ehhez hozzájárul még a szintén szilícium-nitrid-kerámiából készíthető turbó-feltöltőtől származó energiamegtakarítás, továbbá a hűtőkör elhagyásából, valamint a kis fajsúlyú kerámia-komponensek alkalmazásából származó súlycsökkenés nyújtotta előny is. A hatásfoknövelés mellett további lényeges előnyt jelent a kopás- és korrózióállóság növelése is.

A felsorolt előnyös tulajdonságú szerkezeti anyagokhoz számos esetben úgy is eljuthatunk, hogy a többé-kevésbé hagyományos szerkezeti anyagokat a megfelelő nitridkerámia bevonattal látjuk el. Ezért az utóbbi időben a tömbi kerámiai anyagok kutatása és fejlesztése mellett a réteg-növesztések elméletének és technikájának fejlesztése is hasonló jelentőségre tett szert. Illusztrációként megemlíthető, hogy nitridkerámia-bevonattal ellátott csapágyak még különleges körülmények között is képesek kenés nélkül működni. Forgácsoló szerszámok és keményfém vágólapkák élettartamát a nitridbevonatok egy-két nagyságrenddel is megnövelhetik és további előny, hogy nagyobb vágási sebességek is alkalmazhatók. Nem nehéz belátni, hogy mindezek, továbbá a járulékos vágólap-anyagmegtakarítás és a megmunkálási idő csökkenése a bevonatolás költségeit sokszorososan fedező gazdasági előnyt jelent.

A különleges kerámiák orvosi alkalmazásai, katalizátor-hordozóként, cermet (kerámia-fém) és más társított rendszerekben való alkalmazásuk, anélkül, hogy ezt itt és most részletesen indokolhatnám, mind azt igazolják, hogy ezek az anyagok döntő befolyást gyakorolnak az ipari szerkezetváltásra, ami egyértelműen kitapintható elsősorban Japán esetében, de a többi fejlett ipa-

ri országban is. Japán (Mitsubishi, Nissan, Kyocera), az USA (General Motors, Ford, Chrysler), Nagy-Britannia (Rolls-Royce) és az NSZK (Daimler-Benz, Volkswagen) komoly eredményeket ért el a kerámia-komponensekből álló diesel-motorok és gázturbinás hajtóművek prototípusainak létrehozásában. A különleges kerámiák területén a K + F munkákat többszáz millió dolláros központi forrásokra támaszkodó projektek alapozzák meg.

A tématerület jelentőségét hangsúlyozza az is, hogy a különleges kerámiák kutatása, alkalmazási területeinek bővítése központi szerepet kapott a KGST-országok 2000-ig szóló Komplex Programjában, valamint az EUREKA Program több projektjében is.

Annak ellenére, hogy az eddigi kutatások és fejlesztések számos kiemelkedő eredményre vezettek, köztudott, hogy a különleges kerámiák kémiai összetételéből, kötésviszonyaiból, kristályszerkezetéből elméletileg levezethető mechanikai, kémiai, tribológiai tulajdonságokat még messze nem sikerült elérni. A jelenleg alkalmazott gyártástechnológiák még számos empirikus elemet tartalmaznak és a továbblépés nem képzelhető el átfogó alap kutatásokból megszerezhető ismeretek nélkül.

Míg az oxidkerámiák kutatása és fejlesztése nagy múltra tekinthet vissza hazánkban, és az e területen elsősorban ipari (SZIKKTI) és egyetemi kutatóhelyeken folyó kutatásokat az MTA Szilikátkémiai Munkabizottsága koordinálja, addig a nitridkerámiák kutatásának nincs hagyománya sem ipari, sem akadémiai kutatóhelyeken. 1986-tól az MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriumában indult meg szerény keretek között, a Si_3N_4 , TiN és rokon vegyületek képződési reakcióinak, a keletkező vegyületek felületi-kémiai és elektronszerkezeti jellemzőinek kutatása. 1986-tól az OMFB 2. sz. új anyagok programjának keretében az ALUTERV-FKI-val közösen részt veszünk a Si_3N_4 és a SIALON alapanyag előállítási módszereinek kidolgozását megalapozó kutatásban. Ugyanebben a keretben az MTA MFKI megindította ezen alapanyagok színterelési kísérleteit is.

A nitridalapú különleges kerámiák tipikusan nagy szellemi hozzáadott értéket képviselő, csúcstechnológiai termékek, melyek ugyanakkor egyszerű, könnyen beszerezhető vagy előállítható alapanyagokból hozhatók létre. E körülmények is azt sugallják, hogy a különleges kerámiák hazai kutatása lehetőségeinkkel összhangban álló, az anyagtudományi területen kiépült szellemi és vizsgálati háttérre alapozható kutatási feladat. A vonatkozó anyagtudományi alap kutatások fokozott központi támogatása (AKA, OTKA) indokolt, mivel ezek a kutatások nélkülözhetetlen háttérét képezik a már beindult hazai fejlesztőmunkának, sőt nagyban elősegíthetik -- ha erre mód nyílik -- az eset-

legesen külföldről beszerezhető korszerű gyártási eljárások kiválasztását és adaptációját is.

VERESS GÁBOR, a kémiai tudomány kandidátusa

Hardy Gyula osztályelnök bevezetőjében felhívta a figyelmet arra, hogy keressünk kiutat vegyiparunk relatív elmaradottságának a felszámolására. Tudomásul véve vegyiparunk fejlesztésére szolgáló anyagi lehetőségeink korlátaikat, hozzászólásomban két témakörrel kívánok foglalkozni, amelyek igen kis befektetéssel jelentősen elősegíthetik vegyiparunk fejlesztését.

Sokan azon vitatkoznak, hogy a vegyiparban, a kémiai kutatások területén sok-e vagy kevés a számítógép. Ha a vegyiparunk tényleges igényeihez vagy a fejlett országokhoz viszonyítjuk a számítástechnikai ellátottságunkat, akkor a válasz egyértelműen az, hogy kevés a számítógép. Ha azonban a vegyiparban dolgozó kutatók és termelők számítástechnikai szemléletéhez viszonyítjuk a gépparkot, akkor a válasz egyértelműen az, hogy túl sok a számítógép. A vegyiparban dolgozó kutatók és termelők számítástechnikai szemlélete messze elmarad a kor követelményeitől, gátolja az amúgy is szegényes számítástechnikai eszközállomány hatékony kihasználását.

javasolom ezért, hogy mind a kémiai kutatóintézmények, mind a vegyipar egész területén minden szinten történő széles körű oktatással, továbbképzéssel segítsük a szemlélet korszerűsítését, a számítástechnika széles körű elterjedését. A továbbképzésnek a számítástechnika mellett természetesen tartalmaznia kell a rendszerelméletet, irányításelméletet, az alkalmazott matematika korszerű ágait és a kémia új, hazánkban még kevésbé ismert területeit.

A vegyipari dolgozók számítástechnikai szemléletének korszerűsítése relatíve igen kis költségigényű, ugyanakkor várható haszna rendkívül nagy. A továbbképzés igen nagy hatékonysága mellett még azt is hangsúlyozni kell, hogy ha a szemlélet korszerűsítése sürgősen nem történik meg, akkor vegyiparunk relatív elmaradottsága már a közeljövőben rohamosan növekedni fog, a korszerűtlen szemlélet miatt bármilyen további beruházás, korszerűsítés hatékonysága jelentősen csökkenni fog.

A másik téma, amivel foglalkozni kívánok, a minőségellenőrzés. Annak el-
lenére, hogy a napilapok, a tömegtájékoztató eszközök gyakran hangoztatott jelszava a minőség javítása, a minőség ellenőrzése, a vegyipari tudományos kutatásban és fejlesztésben a minőségellenőrzés témaköre teljesen háttérbe

szorult. Tudomásom szerint az Akadémia egyik osztályán sem szerepel kiemelt témaként, egyetlen ilyen témájú pályázat sem nyert az OTKA-ból támogatást. Azt pedig nem kell indokolni, hogy ha a minőségellenőrzés témaköre nem szerepel sem az alkalmazott, sem a fejlesztési kutatások között, akkor a minőségellenőrzés a vegyiparban sem foglalja el a súlyának megfelelő helyét és ebből adódóan a vegyipari termékek külföldi versenyképessége tovább fog romlani és a hazai minőségi igények kielégítése is rohamosan csökkenni fog.

A hazai vegyipar elmaradottságának csökkentése érdekében feltétlenül javasolom a minősítés, minőségellenőrzés, minőségbiztosítás és validálás témakörének kutatását, a meglevő ipari rendszerek fejlesztését, a korszerű módszerek alkalmazásának támogatását, a minőségbiztosítás szemléletének oktatását, terjesztését. Sürgősen, mindenáron meg kell változtatni azt a tényt, hogy a hazai vegyiparban szinte csak minősítés folyik, sehol sem alkalmaznak korszerű mintavételi, minőségellenőrző, minőségbiztosító módszereket.

A minősítés, minőségellenőrzés és minőségbiztosítás korszerűsítése relatíve igen kis költségigénnyel megvalósítható, ugyanakkor mind a közvetlen, mind a közvetett haszna várhatóan jelentős, sőt e témakör további háttérbe szorítása egyértelművé teszi a vegyiparunk elmaradottságának további rohamos növekedését.

BERNÁTH GÁBOR, a kémiai tudomány doktora

Hozzászólásomban a szerves szintézisek és a gyógyszerkutatás néhány kérdését szeretném érinteni, és a kapcsolatos szakemberképzési, felsőoktatási problémákra is kitérek.

Mai gyógyszerkincsünk közel 80 százalékát totálszintézissel nyerik. A mintegy 22 százalék, nem totálszintézissel nyert gyógyszer egy része is parciális szintézissel készül és csak kis számú gyógyszert nyernek a növényekből, állati szervekből. Ez mondható el a fermentációs eljárásokkal és a gén-technológiával előállított gyógyszerekről is, bár ezek száma a jövőben feltétlenül növekszik.

A gyógyszergyártásban azonban a totálszintézisnek és parciális szintézisnek még hosszú ideig meghatározó szerepe lesz. Ezért figyelmet kell fordítanunk a szintézistervezés elméletére, a modern szintetikus módszerekre, a sztereospecifikus és az enantiospecifikus eljárásokra.

Foglalkoznunk kell a szerves szintézisek tervezésének elméletével, amit csak egy-másfél évtizede művelnek behatóbban. Korábban a szintetikus csúcsteljesítmények leírásaiban többnyire csak a végső megoldáshoz vezető utat ismertették és ritkán elemezték, hogy egy-egy bonyolult molekula szintéziséhez vezető út milyen sokféle lehet és ezek az utak hogyan tervezhetők, és hogy ebben a komputer is használható.

Corey munkáit követve a legutóbbi évtizedben számos összefoglaló jelent meg a szerves szintézisek tervezéséről, a szintézisek stratégiájáról és taktikájáról, és ma már általánosan alkalmazzák a retroszintetikus analízist. Hogy a legjobban kutatott egyszerű vagy viszonylag egyszerű anyagok szintézisében is milyen folyamatos fejlődés lehet, azt jól szemlélteti az öszttron szintézise. Ezt a legegyszerűbb szteránvázas hormont először 1948-ban szintetizálták. Ezt követően máig mintegy 50 új öszttron-szintézis született és ebből 10 a legutóbbi öt évben.

Hazánkban a természetes anyagok körében a bonyolult alkaloidok és a peptidhormonok szintézise területén születtek kiemelkedő eredmények. A ma használt szintetikus gyógyszerek mintegy 40 százaléka királis molekula, ezeknek azonban csak kb. egyötöde kerül tiszta enantiomer formában forgalomba.

A gyógyszer törzskönyvezési előírások szigorodnak, ezért figyelmet kell fordítanunk az aszimmetrikus szintézisekre, valamint a modern rezolválási eljárásokra.

A magyar gyógyszeripar utóbbi éveinek legjelentősebb eredménye a Kőbányai Gyógyszerárugyár Cavinton nevű eredeti készítménye. A molekulához való eljutást a magyar alkaloidkémiai eredmények tették lehetővé. A Cavintont Japánban a Takeda cég forgalmazza és már a bevezetés évében, 1985-ben havi 700 millió yennel egyik legnagyobb forgalmú terméke lett. Ennek a japán vállalatnak évi kutatási-fejlesztési kerete 1985-ben 122 millió dollár volt. Az egész magyar gyógyszeripar kutatási-fejlesztési kerete ennek csak tört része.

A Kodak cég az elmúlt évben gyógyszergyár létesítését tervezte. A kutatási igazgató szerint a gyár évi termelési értékének 1 milliárd dollárnak kell lennie, mert csak így biztosítható az évi 100 millió dolláros kutatási-fejlesztési ráfordítás — ami különben az ottani számítás szerint évi egy-két gyógyszer bevezetését teszi lehetővé —, mert egyébként nem lenne rentábilis a cég.

Sajnos, a mi lehetőségeink ezt meg sem közelítik. Viszont egyre inkább egyértelmű lesz, hogy a versenyképességhez eredeti készítmények szükségesek. Eredeti készítmények és új hatásmechanizmusú készítmények. Hangsúlyoznám mind a kettőt, mivel ezzel lehet a nemzetközi gyógyszerpiacon nagy sikert

elérni, mint a Cavinton vagy a közelmúltban bevezetett ulcusellenes szer, a Ranitidin, melynek 1986. évi forgalma 900 millió USA dollár volt és 1990-re el fogja érni az 1,5 milliárd dollárt.

Egy-egy nagy sikerű készítmény szabadalmának a lejárta még a legnagyobb gyógyszervállalatoknál is érezteti hatását. A Valium szabadalmi oltalma 1985 februárjában lejárt, a Hoffmann La-Roche cég már ez év közepén ezer alkalmazott elbocsátását tervezte, hogy így évi 500 millió dollárt megtakarítson és a kieső bevételt és egyéb tényezőket ellensúlyozza.

Az előbbi adat több szempontból is figyelemre méltó. A szabadalmi oltalmi idő lejártával valóban jelentősen csökkent a Valium forgalma, már 1986 első kilenc hónapjában 33 százalékkal. Ezért is szükséges az originális készítmények bevezetési idejének a lerövidítése. Ez persze szintén nagyobb kutatási ráfordítást igényel, de segíthet a nemzetközi kooperáció is.

A Hoffmann La-Roche említett adata rejtve tartalmazta, hogy egy gyógyszerkutató vegyész évi költségkihatása a vezető gyógyszergyártó országokban 400 ezer, egy farmakológus évi működési költsége pedig 800 ezer dollár. Hiba lenne, ha ezeket az adatokat automatikusan forintra átszámolnánk, azonban a hazai, lényegesen kisebb költségeket figyelembe véve is jelentős a lemaradásunk a nemzetközi normáktól.

Egy 12 oktatói létszámú egyetemi kémiai intézet évi költségvetése kb. 500 ezer forint. Ez az egy gyógyszerkutatóra normaként elfogadott 400 ezer dollárnál két nagyságrenddel kisebb. E keret rendeltetése kizárólag az oktatás feltételeinek, így a laboratóriumi gyakorlatoknak a biztosítása. Ebből kutatásra jelképes összeg sem marad.

Az egyetemi tanszékek műszerezettsége, vegyszer- és könyvtári ellátottsága is komoly aggodalomra ad okot.

A hazai kutatási feltételek javítása terén igen nagy segítséget jelentett közelmúltban bevezett pályázati rendszer, az akadémiai alapkutatási pályázat és az OTKA pályázat. A pályázatokat célszerű lenne rendszeressé tenni és szélesíteni.

Szeretnék rámutatni a magyar gyógyszerkutatás egy régi problémájára, a speciálisan képzett gyógyszerszakemberek hiányára. A műszaki egyetemeken, tudományegyetemeken magas szinten képeznek kémikusokat. Hazánkban a szakbiológus, kutatóbiológus képzést kb. két évtizede vezették be, ugyanakkor hiányzik a speciális gyógyszerkutató szakember képzés, az olyan szakemberek képzése, akik már egyetemi éveik alatt kutatásra orientált gyógyszerkémiai, gyógyszer-technológiai, biológiai, biokémiai, gyógyszerhatástani ismereteket szereznék.

nek és akik a posztgraduális képzésben vagy a gyakorlati munka során az egyes területeken szakosodva gyógyszer-szakemberekké válhatnának.

Többször elhangzott, hogy a magyar gyógyszeripar versenyképessége megőrzésének egyik akadálya az, hogy hiányzik a megfelelő biológiai háttér. Nem eléggé fejlett a klinikofarmakológia, a gyógyszer technológia, kevés a speciálisan képzett gyógyszer-szakember.

E problémák egy részét a gyógyszerészképzés reformjával és a posztgraduális képzés szélesítésével lehetne megoldani. Ez igényelné a gyógyszerész tudományi karok jelentős fejlesztését.

Elgondolkodtató, hogy hazánk két gyógyszerész tudományi kara közül a szegedi mindössze 4, a budapesti pedig 6 intézettel rendelkezik. Intézet a hivatalos nomenklátúra, azonban a szegedi kar 4 intézetének oktatói összlétszáma csupán egy nagyobb egyetemi tanszék oktatói létszámával egyenlő, mindössze 34 fő.

A hazai két gyógyszerész tudományi kar jelenlegi oktatói létszámával, az utóbbi két évtizedben alig korszerűsödött műszerparkjával, rendkívül alacsony költségvetésével a hazai gyógyszerészeti hálózat gyógyszerész szükségletét sem képes kielégíteni, és kevéssé tud a népgazdaságilag is fontos magyar gyógyszeripar szakemberképzéséhez és kutatásához korszerűen hozzájárulni.

A problémát a Magyar Gyógyszerészeti Társaság pár hónapja az országgyűlés egészségügyi bizottsága elé terjesztette. Nincs és eddig nem is volt a Szegedi Orvostudományi Egyetemen NMR készülék vagy tömegspektrográf. Ez két évtizedes elmaradásnak felel meg műszerezettségben, hiszen ezeket az eljárásokat kb. két-két és fél évtizede általánosan bevezették.

Nagyműszerproblémáink megoldását is az OTKA pályázattól reméljük.

A hazánkkal összemérhető lélekszámú és összehasonlítható fejlettségű gyógyszeriparral rendelkező Hollandiában két egyetemen is folyik speciális gyógyszerkutató szakemberek képzése. Mi bizonyára szegények vagyunk ennyire specializált felsőoktatási intézmények fenntartására, bár mint említettem, hazánkban régóta van kutatóbiológus-képzés. Azonban a gyógyszerészképzés fejlesztésével, az egyetemi évek alatti specializálódással és a posztgraduális képzés szélesítésével a gyógyszer szakember-képzés területén is előbbre léphetnénk és szükséges is, hogy előbbre lépjünk.

ELŐADÁSOK

KINETIKAI FOLYAMATOK KOMPENZÁCIÓJA: AZ ÁTALAKULÁSRA KÉPES ENERGIA- ÁLLAPOTOK LÉTEZÉSE ÉS HOZZÁFÉRHETŐSÉGE^{*,†}

WILLIAM CURTIS CONNER, Jr.

(Department of Chemical Engineering, University of Massachusetts,
Amherst, Massachusetts, USA)

Érkezett: 1987. május 30-án

Bevezetés

A reakciósebesség analízise rendszerint magába foglalja a hőmérsékletfüggő exponenciális tényezők és a hőmérséklettől független paraméterek szétválasztását. Az ütközési elméletben szétválasztják az ütközési gyakoriságot és az átmeneti valószínűséget (az akkomodációs koefficiens stb.) az ütközés energiájától. Az abszolút reakciósebességi elméletben az átmeneti valószínűséget és entrópiát szétválasztják az átmeneti entalpiától (amit szintén gyakran tovább szeparálnak, így nyerik az E_a aktiválási energiát). A leggyakrabban alkalmazott kinetikai analízis az Arrhenius-egyenletet használja:

$$\text{Reakciósebesség} = A e^{E_a/RT}, \quad (1)$$

ahol A a "preexponenciális tényező".

Kezdetben a heterogén katalízisben [1], újabban a reakciósebességi kutatások számos területén [2] kölcsönös összefüggést találtak az A preexponenciális tényező és az aktiválási energia között hasonló folyamatok esetében:

$$\ln A = \alpha E_a + \beta, \quad (2)$$

ahol α és β állandók.

^{*}Az MTA Reakciókinetika és Katalízis Munkabizottsága rendezésében 1985. május 30-án elhangzott előadás alapján.

[†]A fordító megjegyzése: Az eredeti angol szövegben "availability" és "accessibility" szerepel. Nyilvánvaló a szövegből, hogy a szerző szóhasználatában az első fogalom az energiaállapotok létezését, számát ("rendelkezésre állását" jelenti, a második pedig azok hozzáférhetőségét ("betöltöttségét", ill. "betölthetőségét") az adott reakció szempontjából.

A katalízisben ezt az összefüggést "kompenzációs effektusnak" nevezzük. A legutóbbi irodalomból kitűnik [3–5], hogy a jelenségnek nincs általánosan elfogadott magyarázata. Számos, javasolt magyarázat kizárólag katalitikus rendszerekre állja meg a helyét [5].

Szerves [6], diffúziógátolt [7], szilárd fázisok közti [8] és más reakciók hasonlóan viselkednek: a mért aktiválási energia és a preexponenciális tényező függ egymástól. Az effajta kompenzáció léte arra utalhat, hogy a reakciósebességi analízisünk alapvetően tökéletlen. A kompenzáció befolyásolhatja az élettartamot, a szelektivitást és a relatív transzportot éppúgy, mint a fajlagos reakciósebességeket hasonló rendszerek esetében. A reakciósebességek befolyásolhatósága attól függ, mennyire vagyunk képesek megérteni a sebességeket meghatározó változókat és azok összefüggését. Ismét az a helyzet, hogy a javasolt magyarázatok csak a szóban forgó rendszerre érvényesek.

Korábban általános értelmezést javasoltunk az átmeneti entrópia és a reakciók aktiválási energiája közti összefüggésre [2, 9]. A magyarázat a reagáló állapotok közti átalakulás kétdimenziós jellegén alapul. Röviden összefoglalva, amint az átmenet energiája változik (pl. csökken), az átalakulásra képes, rendelkezésre álló energiaállapotok száma is változik (pl. kevesebb állapot áll rendelkezésre). Az átalakulásra képes állapotok számának vagy az állapotok közti energiakülönbségnek a változása a folyamat átmeneti entrópiájában fog tükröződni. Intuitív alapon úgy hisszük, hogy ilyen, "tölcsérszerű" energiaátmenetet lehet várni hasonló reakciók esetében.

Befejezésül megvitatjuk magyarázatunk spekulatív jellegét és megjegyzéseket fűzünk a reakciókra való általánosítás lehetőségeihez.

Előzmények

1923-ban Constable megfigyelte, hogy az etanol CuO katalizátoron végbemenő dehidrogénezése esetén az aktiválási energia 20 kcal/mol értékről 24-re nőtt azzal párhuzamosan, hogy a preexponenciális tényező egy nagyságrenddel nagyobb lett [10]. Ezeket a kompenzáló változásokat a CuO redukciójának változtatása idézte elő. Az ezt követő hatvan év során számos katalitikus reakcióban figyeltek meg hasonló kompenzációt. Kompenzációt észleltek a legegyszerűbb reakcióktól (mint pl. orto-para hidrogén átalakulás, H_2-D_2 csere) kezdve egészen bonyolult reakciókig (mint pl. bomlások, hidrogénezési és dehidrogénezési reakciók, oxidációk és dehidroklórozás). A katalizátoroknak változott az összetétele (pl. ötvözetek vagy kevert fémoxidok esetében); a fémes komponens tartalma (fémoxid vagy -halid katalizátoroknál); az előke-

zelése (kalcinálás és/vagy redukció). A kompenzációs effektus számos esetét Schwab 1950-ben [11]; Cremer 1955-ben [10] és legutóbb Galwey 1977-ben [5] tekintette át.

Hasonló effektust észleltek homogén szerves reakciók esetében. 1955-ben Leffler [6] kimutatta, hogy több mint 70-féle reakció kompenzációs viselkedést mutat. A reaktáns szerkezetének vagy a reakcióközegnek a megváltoztatásával a reakcióegyensúly entrópiája és entalpiája, ill. a reakciósebesség megváltozott; a fenti paraméterek nem voltak függetlenek egymástól. Az összefüggés jellege hasonló volt a (2) egyenlethez. Analóg effektust találtak néhány gázreakciónál is; Bjorkling, Lester és Speam nemrég molekulasugár-kísérletekben kinetikus kompenzációt talált alkálihalogenidek párologtatási reakciójánál [12].

Legutóbb azt figyelték meg, hogy a diffúzió, különös tekintettel a szilárd anyagokban vagy azok felületén lejátszódó diffúzióra, kompenzációt mutat. 1969-ben Winchell foglalta össze a szilikátokban észlelt diffúziót [13] és azt találta, hogy a diffúzió preexponenciális tényezője és a megfelelő aktiválási energia közti összefüggés olyan alakú, mint a (2) egyenlet. Dosdale és Brook [14] hasonló viselkedést írt le MgO -ban és Al_2O_3 felületén lejátszódó iondiffúzióban. Legújabban Wach [15] figyelte meg, hogy a réz--szén kölcsönös diffúziója kinetikus kompenzációt mutat. Sahparorov [16] az alkánok viszkozitásának leírására olyan elméletet javasolt, ami kompenzációs viselkedést foglal magában.

Az effektus nem korlátozódik a kémiai transzportra és reakciókra. Számos félvezetőben a vezetőképesség változásánál a preexponenciális tényező és az aktiválási energia összefügg (a (2) egyenlethez hasonlóan). Szerves félvezetőkben ezt 1937-ben a "Meyer--Neldel-szabály" fogalmazza meg [18, 19]. Schwarz és Felton alumínium--alumíniumötvözet vékonyrétegek érintkezési pontjainak viselkedését tanulmányozták és analízisük alapján azt javasolták, hogy a talált összefüggés érvényes lehet félvezetőkben és más szilárd anyagokban lejátszódó számos fázisközi folyamat esetében [8]. Megjegyezték, hogy Many, Harrik és Gerlich szerint szerves félvezetők fényvezetése hasonló módon írható le [7].

Ezeknek a változatos jelenségeknek a magyarázata a leggyakrabban a vizsgált rendszer sajátosságaitól függött. Galwey a katalitikus folyamatokról szóló újabb keletű összefoglalójában arra a következtetésre jutott, hogy a leggyakoribb magyarázat "valamiféle felületi heterogenitáson, ill. két vagy több reakció egyidejű lejátszódásán" alapult, de "egyetlen elméleti magyarázatról sem derült ki, hogy általános érvényű" [5].

Legújabbán Galwey arra hivatkozik, hogy a kompenzáció legmeggyőzőbb magyarázata közös mechanisztikus lépést tételez fel, ami a rokonreakcióknál ugyanannál a jellemző hőmérsékletnél jut érvényre [20]. Korábban erről úgy nyilatkoztunk, hogy ez a magyarázat nem látszik összhangban lenni a kísérleti eredményekkel [2].

Leffler [6] azt javasolta, hogy a kísérleti Hammett-egyenletet terjesszék ki az átmeneti állapot aktiválási folyamatára is:

$$\ln k/k_0 = p\sigma, \quad (3)$$

ahol p a reakcióra, σ pedig a szubsztituensre jellemző érték, k/k_0 pedig a sebességi állandók aránya. Reakciók (ill. egyensúlyok) egy sorozatára nézve a szabad energia lényegileg állandó; az entrópia- és entalpiaváltozásoknak a megfigyelt "izokinetikus hőmérsékleten" ki kell egyenlíteniük egymást. Ez az a hőmérséklet, amelynél a vonatkozó reakciók sebessége megegyezik egymással; ez a kompenzáció közönséges, bár nem szükségszerűen univerzális következménye. A ΔS és az E_a összefüggésére egységes összefüggő magyarázatot eddig nem tettek közzé.

Dosdale és Brook szerint a szilárdfázisú diffúzióban soros vagy párhuzamos mechanisztikus utak szekvenciája kompenzációs viselkedést eredményez [14]. Many, Harrik és Gerlich szerint az elektrokémiai alagúthatás elősegíti a kompenzációt szerves félvezetők vezetőképességében [7]. Az a hőmérséklettartomány, ahol ez alkalmazható, korlátozott, de az eredmények nem egyeznek meg szükségszerűen a kísérleti adatokkal [21].

1982-ben alapvető okoskodást tettünk közzé a kompenzáció magyarázatára, ami az aktiválási energia és az aktiválási entrópia összefüggésén alapult (lásd részletesen a továbbiakban). A magyarázat szerint összefüggés van azoknak az állapotoknak a száma és relatív energiája között, amelyek részt vesznek a reakcióban, valamint a folyamat aktiválási energiája között. Egy évvel később McCoy [22] kimutatta, hogy ha a harmonikus oszcillátorok anharmonicitási paramétere változik az aktiválási energia változásával együtt, ez a katalitikus disszociáció kinetikus kompenzációjához vezethet. A sűrűségmátrixot stacionárius állapotban differenciális formában analizálta. Az aktiválási energia ténylegesen a preexponenciális tényező logaritmusaként változhat és az összefüggést a (2) egyenlethez hasonló képlettel lehet közelíteni. Ez az analízis a disszociációs reakciókra koncentrált és elegáns módon mutatja ki a reakciósebesség érzékenységet az energiaszintek szeparációjára. Egy évvel később Schwartz és Felton arra a következtetésre jutott, hogy számos szilárdfázisú folyamatra, beleértve az elektrokémiai vándorlás élet-

tartamát is (amint vizsgálták), a miénkhez hasonló magyarázat látszik a legvalószínűbbnek [8]. E szerzők megfigyelték ezenkívül a kompenzáció fontosságát a félvezető-csatlakozások meghibásodásának analízisében.

Végző megjegyzésként Krug felhívta a figyelmet arra, hogy gondos statisztikai analízis szükséges ahhoz, hogy egyértelműen demonstrálni lehessen a kompenzációs reakciósorokban gyakran észlelt izokinetikus hőmérséklet létezését [23]. Schwab nemrég azt írta, hogy (a katalízisben) "a kompenzációs effektus és a theta szabály műtermék, amely abból ered, hogy realitást tulajdonítunk fiktív pontoknak" [24].

Számos katalitikus, homogén és szilárd fázisú reakciósorozatban találtak kompenzációt. Sokféle magyarázatot javasoltak, ezek közül kettő látszik általános érvényűnek: a többszörös párhuzamos reakcióutak létezése és a reakció energiaállapotaiban a valószínűségi és energiatényezők összefüggése. E két megközelítés nem zárja ki szükségszerűen egymást és nézetünk szerint a reakcióutak hozzáférhetősége és megvalósíthatósága közti kompenzáció makroszkopikus, ill. mikroszkopikus megnyilvánulásának tekinthetők.

Kinetikus kompenzáció: általános magyarázat

Hasonló reakciók összehasonlításánál (pl. ha ugyanazt a reakciót különböző katalizátorokon vagy különböző oldószerekben játszadjuk le), csábító a különböző kísérletekben kapott kinetikai paraméterek összehasonlítása. Amint azt az előbb megjegyeztük, a preexponenciális tényező nagyon gyakran azonos irányban változik, mint az aktiválási energia; az eredmény, az aktiválási energia negatív exponenciális függése következtében, a két tényező közti kompenzáció fellépte. Az előbbieken tárgyalt magyarázatok a reagáló specieszek számán, ill. jellegén alapultak (McCoy nemrég közzétett munkájának kivételével [22]). Az átalakuló energiaállapotok hozzáférhetőségét és eloszlásukat részletesen nem vizsgálták, jóllehet a ΔS^\ddagger átmeneti entrópiát (az átmeneti állapotok elmélete értelmében) ezek a tényezők diktálják.

A mi magyarázatunk a ΔS^\ddagger és az E_a közti összefüggésre összpontosít. Korábbi közleményünkben [9] megvitattuk a ΔS^\ddagger változásait az átmeneti állapot energiaszintjei változásának függvényében. Azt találtuk, hogy a ΔS^\ddagger értéke független az energiaszintek bármilyen egyenlő eltolódásától és csak a hozzáférhető szintek közti relatív különbségtől függ.

Ha az energiaszintek közti távolság nő és ugyanakkor az aktiválási energia csökken, kinetikus kompenzáció lép fel. Továbbá, az egyedi energiaszintek eltávolodása (a degeneráltság felhasadása) és E_a egyidejű csökkenése

szintén a bruttó kinetika kompenzációját eredményezi. Intuitív okoskodással belátható, hogy ha alacsonyabb energiájú reakcióút létezik két állapot között egy analóg rendszerben, ez az átmenetben érintett állapotokat nem azonos módon befolyásolja. Bizonyos energiakonfigurációk (viszonylag) kedvezőbbek lesznek másoknál. Ez az energiaállapotok elkülönülését feltételezi. Ez is kompenzációt eredményez. Bár a fenti posztulátumok igazolására statisztikus termodinamikát alkalmaztunk, az eredmény nem függ az alkalmazott kinetikai modelltől. A koncepció általánosan a következőképpen fogalmazható meg [2]:

Valamely termodinamikai állapotot a szabad energia helyi minimuma határoz meg. Ez az állapot egy sorozat kvantált energiaszintet tartalmaz. Egy bizonyos energiaszinten belül az energia sokfajta belső energia között oszolhat meg (vibrációs, rotációs stb. energiák). A szintek degeneráltak és a degeneráltság mértéke nő a szintek energiájával. A magasabb szintek betöltöttsége a hőmérséklettől függ. Egy azonos rendszer esetében két állapot között a magasabb szintek átlapolása (crossover) következhet be. Egy energiaszinten belül az átlapolásban nem mindegyik energiaféleség vesz részt (bizonyos kiválasztási szabályok érvényesülnek). A reakciót (az állapotok közti konverziót) az szabja meg, hogy mennyiben betöltöttek (hozzáférhetők) azok a szintek, ahol crossover áll fenn (hőmérsékletfüggés), és hogy mi annak a valószínűsége, hogy az energia az átlapoló ("konvertibilis") energiafajtában található. Másféle rendszerben a crossover alacsonyabb (vagy magasabb) energiaszintekre terjedhet ki. A degeneráltság (az átfedő energiafajták száma) csökkenhet, ha alacsonyabb szintek is részt vesznek az átlapolásban. A magasabb szintek közelebb esnek egymáshoz és az egyedi degeneráltság mértéke nagyobb; a crossover valószínűsége ilyenkor megnő. Az eredmény kompenzáció az átfedés szintjének csökkenése és a között a valószínűség között, hogy ezen szinten belül az átlapolható energiafajták megtalálhatók. Így az energia "tölcsérszerű" átmenete várható.

Schwarz [8] hasonló módon magyarázta az elektromigrációt félvezetők csatlakozási pontjain. Ennek a megközelítésnek az a következménye, hogy a reakció többdimenziós. A reakcióút mentén mind a kezdeti és a végállapot közti relatív energiakülönbséget, mind pedig az energiakonfigurációk hozzáférhetőségét is figyelembe kell venni. Ezenkívül az említett energiaértékek és a hozzáférhetőségek nem szükségszerűen ortogonális koordinátájúak. A "reakciókoordináta" legalább két (de valószínűbb, hogy három) dimenziós. A reakció az átalakulás "topográfiájától" függ.

A reakciókinetika többdimenziós analízise

Megközelítésünkben a főcsapás iránya a ΔS^\ddagger és az E_a (ill. ΔH^\ddagger) analízise. Ha mindkettő azonos irányban változik (csökken vagy nő) a rokonreakcióknál, kinetikus kompenzáció észlelhető. Más szóval, az átmeneti állapot relatív elérhetősége (E_a) és az átalakulásra képes energiakonfigurációk hozzáférhetősége (ΔS^\ddagger) nem független egymástól. Az elemzés egyszerűsítése céljából tekintsük ezeket az állapotváltozóknak a (moláris) különbségét két reakció esetében, azaz hasonlítsuk össze $\Delta(\Delta S^\ddagger)$ -t $\Delta(E_a)$ -val. Ez a függvények relatív (nem pedig abszolút) értékeinek analízisét teszi lehetővé. Ebben az elemzésben az invariáns állapotok és függvények kiesnek.

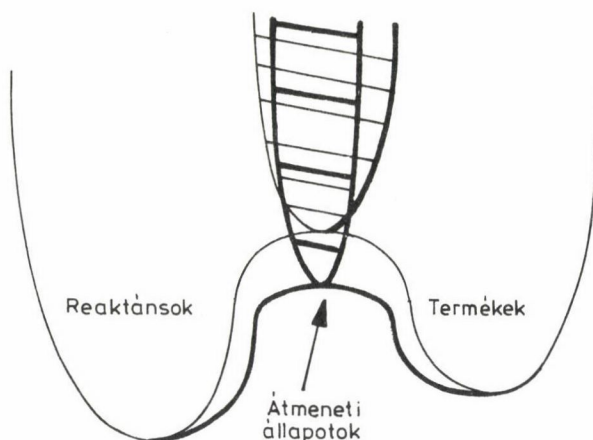
Mivel a reakciók mind a megfelelő energiaállapotok létezésétől, mind pedig azok hozzáférhetőségétől függnék, szükséges e két tényező összefüggésének vizsgálata. Ascoli [25] szerint a szilárd félvezetők vezetőképessége legjobban egy "reakcióterfogot" kontextusában vizsgálható:

$$\Delta V = (\partial \Delta G / \partial P)_T \cong RT (\partial \ln D / \partial P)_T, \quad (4)$$

ahol ΔG az aktiválási szabad energia, P a nyomás, T a hőmérséklet, R az egyetemes gázállandó, D a diffúziós együttható.

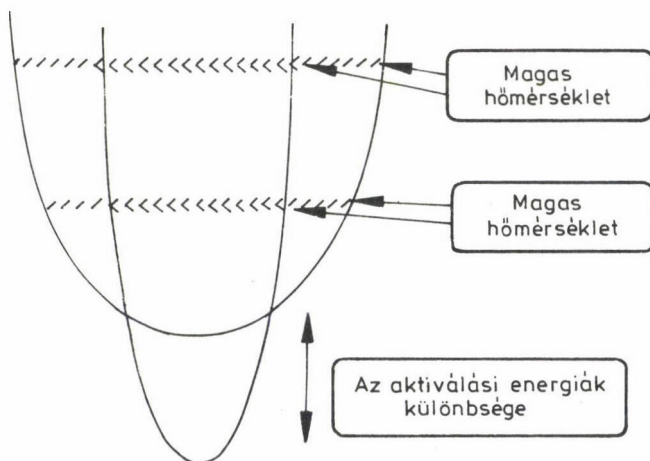
Hasonló szellemben lehet érvelni amellett, hogy létezik egy kétdimenziós "átmeneti terület". Szélessége, x , a rendelkezésre álló (létező) energiaállapotok számával arányos. A terület nem derékszögű, hiszen a rendelkezésre álló energiaállapotok száma nő az energiaszinttel. A másik dimenzió, y , az átmeneti állapotok hozzáférhetősége a reagáló állapotból. Ezt három tényező határozza meg: az energiaszintek különbsége a reaktáns-állapot és az átmeneti állapot között ($\sim E_a$), az átmeneti állapotban érvényesülő kiválasztási szabályok és a hőmérséklet. A hőmérséklettől függő tényező negatív exponenciális, azaz exponenciálisan csökken az y irányban. Ezt az összefüggést pl. úgy lehet szemléletessé tenni, hogy egy Λ szintet rögzítünk a reaktáns zéruspont energiája fölött, ahol a hozzáférhetőség a zéruspontenergiaszintű populáció $e^{-\Lambda/RT}$ -edrésszére csökken, ahol a Λ rögzített energia nagyobb, mint E_a .

Az 1. és 2. ábra ezen allegorikus megközelítés értelmében mutat be két rokon reakciórendszert. Az 1. ábrán a "klasszikus" reakciókoordinátát mutatjuk be. Az egyik reakciónak nagyobb az aktiválási energiája (magasabb energiájú az átmeneti állapota), mint a másiknak. Az átmeneti állapotok szélessége (a szaggatott vonalaknál) az energiaállapotok számától függ.

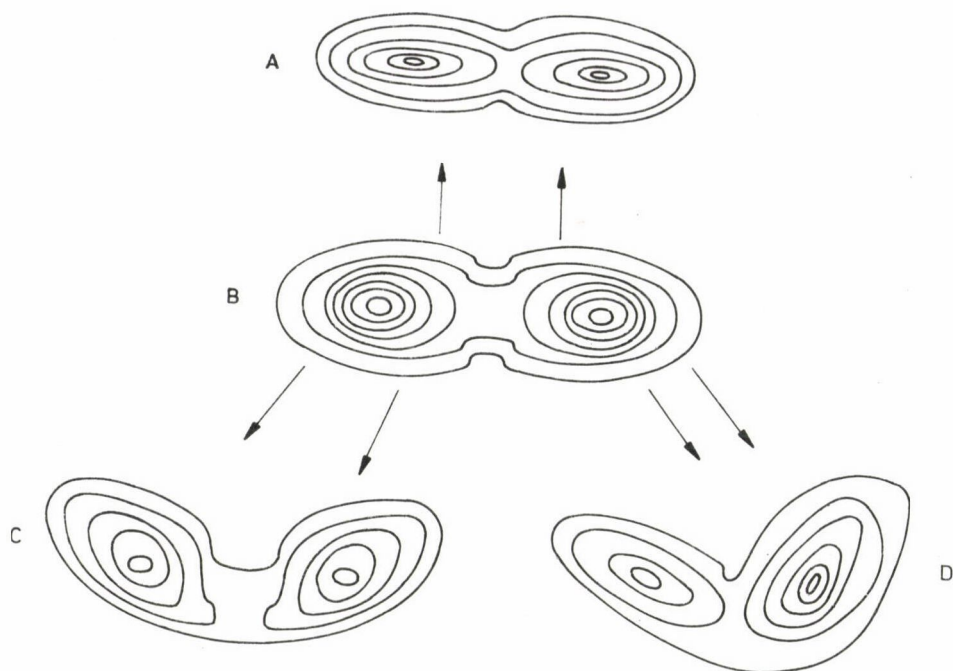


1. ábra. Klasszikus kétdimenziós reakciókoordináta két állapot közti átalakulás illusztrálására. Kétféle átmeneti állapotot mutatunk be; e két állapotnak különböző aktiválási energia felel meg

Ennél a modellnél az "effektív" reakciósebesség arányos az "átmeneti területtel". Az 1. ábrán bemutatott folyamatra ezeket a területeket a 2. ábra illusztrálja. A vízszintes szaggatott vonalak a hozzáférhetőség hőmérséklet-



2. ábra. Az 1. ábrán bemutatott két különböző átmeneti állapot energiaállapotainak összehasonlítása. Szaggatott vonallal jelöltük a szövegben definiált, önkényesen kiválasztott energiaszintet a zéruspont-energia fölött



3. ábra. Két állapot közti reakció topologikus (szintvonalas) ábrázolása különböző reakcióutak és átmeneti állapotok figyelembevételével. Részletes magyarázat a szövegben

függő szintjét jelölik (az előbbi magyarázatnak megfelelően).^{*} A vonalak két hőmérsékletet mutatnak be. Az alacsonyabbik hőmérsékleten a keskenyebb átmeneti állapotra (az alacsonyabb aktiválási energiájú) vonatkozó "átmeneti terület" nagyobb, mint a szélesebb (nagyobb aktiválási energiájú) vonatkozó. Egy közbelső hőmérsékleten az "átmeneti területek" egyenlőek; a magasabb hőmérsékleti értéken a szélesebb átmeneti állapotnak nagyobb az átmeneti területe, mint a keskenyebb függvénynek. Alacsonyabb hőmérsékleten (nagyobb $1/T$ -nél) a kisebb aktiválási energiájú rendszernél nagyobb sebesség észlelhető. Magasabb hőmérsékleten (csökkenő $1/T$), a nagyobb aktiválási energiájú rendszernél nagyobb a reakciósebesség. Egy közbelső hőmérsékleten a két reakciósebesség egyenlő ("izokinetikus" hőmérséklet).

^{*}Figyeljük meg, hogy az exponenciális jellegű függvény miatt az alacsonyabb energiaszintek jobban tükrözik a hőmérséklet hatását, mint azok, amelyek közelebb esnek az önkényes vízszintes felső szelvényhez. Ez jelenik meg az aktiválási energiában. Ez a tény aszimmetrikussá teszi a kompenzációs hatást, de nem semmisíti meg.

Egy reakció topológiai ábrázolása látható a 3. ábrán. Az ábra közepén, ill. tetején két reakciókoordináta látható, ami a fentebbi tárgyalásban említett keskeny (A), ill. széles (B) reakciókoordinátáknak felel meg. Az átalakulásra képes energiaállapotok létezésének és hozzáférhetőségének fenti összefüggésén kívül lehetséges az is, hogy ha az átalakulás energiaküszöbe változik (pl. csökken), akkor maga a reakcióút is megváltozik (pl. közvetette válik). Ennek az utóbbi hipotetikus viselkedésnek két példáját mutatja be a két alsó rajz szimmetrikus (C), ill. aszimmetrikus (D) reakciókoordináta-eltolódás esetében. Az eredmény az, hogy ahogy az aktiválási energia csökken, egyre mesterkéltabb átmeneti állapotok és bonyolultabb reakcióút kerül előtérbe. Mint a Franck-Condon-elv is kimondja, egy bizonyos reakciókonfiguráción belül más megfontolások is befolyásolhatják az átalakulás jellegét, ill. valószínűségét.

Következtetések

Az eddigi analízisben bevezettük a ΔS és az E_a közti kapcsolat fogalmát. Sokfajta átalakulás különböző állapotú rendszerekben eredményezhet kompenzációt a hőmérsékletfüggő és hőmérsékletfüggetlen tagok között. A fenti elemzés arra utal, hogy ha az átalakulásra képes energiaszintek létezését és hozzáférhetőségét használjuk fel kiindulási alapnak, kompenzációt várhatunk. Ez a jelenség megnyilvánulhat a reakcióút tölcésrszerű összeszűkülésében vagy a reakcióút megváltozásában. A kémiai reakciók többdimenziós szemléletét javasoljuk az ilyenfajta átalakulások összehasonlítására, ill. analízisére.

ÖSSZEFOGLALÁS

Sok tudományág foglalkozik egy rendszer állapotai közti átalakulás sebességével. A sebesség analízisének szokványos a meghatározó paraméterek szétválasztása energetikai és valószínűségi (entrópia-) tagokra. Rokon átalakulások összehasonlító vizsgálatánál gyakran tapasztalták, hogy amint a sebesség egy intenzív tényező (pl. a hőmérséklet) függvényében változik, az átalakulás valószínűsége ezt a változást "kompenzálja". Ezt a "kompenzációs effektust" tekintették már különlegességnek, véletlen egybeesésnek vagy kísérleti hibának. Maga az effektus számos tudományterületen nyilvánvalóan létezik. Magyarázatot javasoltunk a reakciósebesség energia- és entrópiatényezőjének összefüggésére, ami a reagáló energiaállapotok számán és hozzáférhetőségén alapul. Az analízis magában foglalja, hogy bizonyos mértékig a kompenzációt eleve várni lehet, más szóval az átalakulás energiája és entrópiája nem szükségszerűen ortogonálisak.

SUMMARY

Many disciplines of science are concerned with the rates of transformation between the states of a system. Common to the analysis of the rate is the separation of the parameters that control the rate into energetic and probabilistic (entropic) terms. Studies comparing related transformations have found that often as the dependence of the rate on the intensive state (e. g. temperature) of the system changes, the probability of transformation "compensates" for this change. This "compensation effect" has been considered as a curiosity, a fortuitous circumstance, or an experimental aberration. The effect is evident in a broad spectrum of disciplines. We have suggested an explanation for this relationship between the energetic and entropic contributions to reaction rates that depends on the number and accessibility of reacting energy states. This analysis implies that, to varying degrees, compensation may be expected; i. e., the transformation energy and entropy are not necessarily orthogonal.

IRODALOM

1. Constable, F., Proc. Ryl. Soc. A108, 355 (1925).
2. Conner, W. C., J. Catal. 84, 273 (1983).
3. Boudart, M., Chem. Eng. Prog. 57, 33 (1961).
4. Bond, G. C., Catalysis by Metals, Academic Press, N. Y. (1962).
5. Galwey, A., Catal. Rev. 26, 247 (1977).
6. Loeffler, J. Org. Chem. 20, 1202 (1955).
7. Many, A., Harrik, E., Gerlich, J., J. Chem. Phys., 23, 1733 (1955).
8. Schwarz, J., Felton, L. E., Solid- St. Elect., in press.
9. Conner, W. C., J. Catal. 78, 238 (1982).
10. Cremer, E., Adv. Catal. 7, 75 (1955).
11. Schwab, G., Adv. Catal. 2, 251 (1950).
12. Bjorkling, R., Lester, J., Spears, K., J. Chem. Phys., 66, 3426 (1979).
13. Winchell, P., High Temp. Sci. 1, 200 (1969).
14. Dosdale, T., Brook, R., J. Ams. Cer. Soc. 66, 392 (1983).
15. Wach, S., Diff. Defect. Monogr. Series, #7 (Dimenta-82) p. 454 (1982).
16. Shakhparonov, K., Zhun. Phys. Chem., 54, 176 (1980).
17. Schreiber, H., Solid St. Elect. 24, 583 (1981);
Schreiber and Grabe, Solid St. Elect. 24, 1135 (1981).
18. Meyer, W., Neldel, H., Z. Tech. Phys. 18, 588 (1937).
19. Mooser, E., Pearson, W. B., Progress in Semiconductors 5, ed. Gibson, Heywood (London), 105 (1960).
20. Galwey, A., J. Catalysis 84, 271 (1983).
21. Roberts, G. G., J. Phys. Chem. -- Solid State, 4, 3167 (1971).

22. McCoy, B., J. Chem. Phys. 80, 3629 (1984).
23. Krug, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 19, 50 (1980).
24. Schwab, G.-M., J. Catalysis, 84, 1 (1983).
25. Ascoli, A., Bollani, B., Guarini, G., Kastudic, D., Phys. Rev. 141-2, 732 (1966).

Fordította: Paál Zoltán

RÖVID SZÉNLÁNCÚ ALKÁNOK IZOMERIZÁCIÓJA PLATINAFÉMEKEN*

ZBIGNIEW KARPIŃSKI

(A Lengyel Tudományos Akadémia Fizikai Kémiai Intézete,
Kasprzaka 44-52, 01-224 Varsó, Lengyelország)

Érkezett: 1987. május 30-án

Bevezetés

Alkánok fémekkel katalizált vázizomerizációjának legtöbb alapvető mechanizmusát az elmúlt évek során javasolták, ill. foglalták össze [1–3]. Ez nem jelenti azt, hogy e téren minden kérdés tisztázott. Ellenkezőleg: egyik hipotézist se bizonyították minden kétséget kizárólag. Ez a látszólag elkeserítő következtetés, valamint a felületi kémiai technikák fejlődése a közelmúltban okozta azt, hogy az elmúlt évtizedben több figyelmet szenteltek annak, hogy a katalizátor felületén milyen aktív centrumok vesznek részt a reakciókban, mint annak, hogy mi a sorsa a szénhidrogénváznak átalakulása során [4–7].

Néhány éve a szerző azt találta [8], hogy epitaxiálisan orientált palládium (111) filmek a neopentánt nagy szelektivitással izomerizálják. Ez a megfigyelés határozottan ellentmondott annak az elterjedt véleménynek, hogy a palládium nem izomerizálja a neopentánt [1–3]. Abból a célból, hogy ezt az ellentmondást feloldhassuk, szükséges volt a palládiumon lejátszódó izomerizáció mechanizmusának problémájával mélyrehatóbban foglalkozni.

Másfelől azt találták, hogy a palládium katalitikus viselkedését felületének morfológiája határozza meg. Ennek alapján úgy gondoltuk, hogy a neopentán reakciója jól használható palládium (és más VIIIB csoportbeli fémek) katalitikus felületének vizsgálatára.

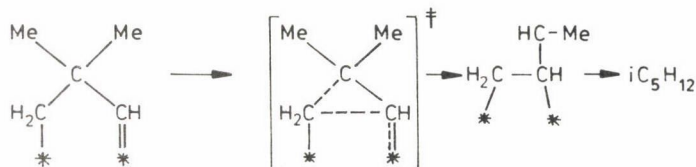
A cikk saját eredményeinket foglalja össze az alkánizomerizáció mindkét vonatkozásában (mechanizmus és modellvegyület).

*Az MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság ülésén, 1986. okt. 1-én Szirákon elhangzott előadás alapján.

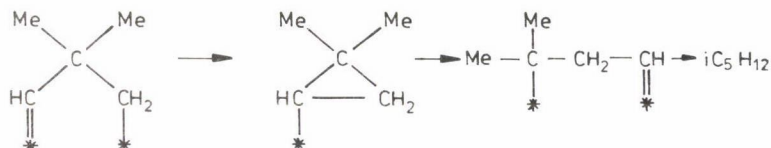
A kötéseltolódásos ("bond shift") izomerizáció mechanizmusa

Az I. séma az eddig közölt néhány reprezentatív mechanizmus-elképzelést mutatja. Valamennyi átrendeződést a neopentán molekulájának példáján mutatjuk be:

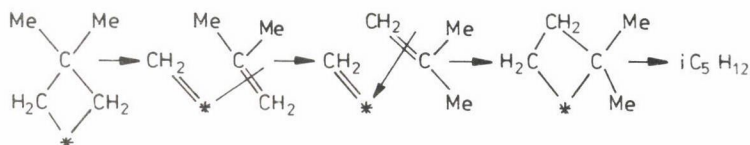
Anderson-Avery mechanizmus (10)



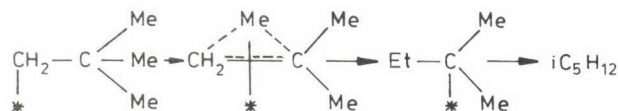
Muller-Gault mechanizmus (11)



Garin-Gault mechanizmus (3)



McKervey-Rooney-Samman mechanizmus (12)



Célunk nem az, hogy a fenti mechanizmusok finomságait tárgyaljuk, hanem az, hogy a legkirívóbb különbségekre mutassunk rá. Mindegyik esetben más az adszorbeált speciesz dehidrogénezési foka. Az első három mechanizmusban az izomerizáció minimális követelménye triadszorpció, amely az alkánmolekulából három hidrogénatom elvesztésével jár, a negyedikben viszont csak egy hidrogénatom lép ki belőle, és az így keletkező felületi alkil elegendő lehet a kötéseltolódásos izomerizáció lejátszódásához. A múltban a deutérium--

alkán csere szolgált eszközül az adszorbeált alkánok dehidrogénezési fokának meghatározására [12, 13]. Azonban a D_2 --szénhidrogén csere azokon a hőmérsékleteken, amelyeken az izomerizáció lejátszódik, nagyon gyors, ennél fogva azt tartották, hogy teljesen használhatatlan az izomerizáció mechanizmusának vizsgálatára [2, 3, 12]. Ebből a szempontból kívánatosnak látszott a csere sebességét jelentősen lelassítani, azért, hogy ezt a reakciót diagnosztikai eszközként lehessen használni a deuterioizomerek kezdeti eloszlásának megfigyelését. A katalizátorfelület dezaktiválása mérgezéssel vagy színtereléssel ilyen lehetőséget kínál. Deutérium és neopentán reakciója nagymértékben színterelődött platinafilm katalizátoron jelentős mennyiségi monodeuterált izopentánt eredményezett [14]. Ez az eredmény erősen a McKervey--Rooney--Samman mechanizmus mellett szól [11].

Deutérium nyomjelző használatának lehetőségeit alkánok átalakulási mechanizmusának vizsgálatában nemrég fényesen demonstrálta Finlayson és munkatársai cikke [15]. A szerzők deutériumos nyomjelzéses vizsgálatokat végeztek modellvegyületek (2,2,4,4-tetrametil-pentán és 3,3,-dimetil-pentán) átalakulási termékeinek kombinált gázkromatográfiás--tömegspektrometriás vizsgálatával, abból a célból, hogy megállapítsák alkánok szelektív C_5 -ciklizációjának mechanizmusát szándékosan dezaktivált Ir, Rh, Pd és Pt filmekken. Az eredmények egyértelműen azt mutatták, hogy a szelektív gyűrűzáródás az organometallikus kémiából ismert redukzív alkilelimináció heterogén párja. Hasonlóképpen, monoadsorbeált köztitermékek elegendők ahhoz, hogy a tetrametil-pentán 2,2,4-trimetil-hexánná rendeződjön át bond shift típusú izomerizációval. A szerzők véleménye szerint egyetlen felületi fématom képezi számos reakció katalitikus aktív centrumát.

Mind Karpiński és Guczi [14], mind Finlayson és munkatársai [15] munkája közvetlen bizonyítékot szolgáltat arra, hogy a bond shift izomerizációnak adszorbeált alkilek a köztitermékei. Azonban az esetek többségében lehetetlennek látszik a csere reakció sebességét az izomerizációéhoz képest lényegesen lelassítani. Mindazonáltal, ha a D_2 -cserereakciót a kötéseltolódásos izomerizációnál csak kevésbé alacsonyabb hőmérsékleten végezzük el, közvetett bizonyítékot szolgáltathat arra, hogy az izomerizációnak karbén- vagy alkil-speciesz-e a köztiterméke [12, 16]. Nemrég azt találtuk, hogy egy színterelt Pd/Pyrex filmen neopentán izomerizációjának szelektivitása kicsi ugyan, de nem elhanyagolható (kb. 3,5%) [17]. Ezenkívül kiderült, hogy az (111) orientált palládiumfilm a reakcióban eléggé aktív (szelektivitás 70--80% [8]). Nem színterelt Pd-filmekben, ezzel ellentétben a neopentán csaknem kizárólag hidrogenolízis termékekké alakult. Ennél fogva nyilvánvalóvá vált,

hogy a palládium katalitikus aktivitását felületi morfológiája befolyásolja. Úgy tűnik, hogy azokban a síkokban levő fématomok felelősek az izomerizációért, amely síkok relatíve gyakoribbak a színterelt, mint a nem színterelt palládiumfelületen. Ugyanakkor, ezek az atomok a szénhidrogéngyököket kevésbé erősen, valószínűleg alkil-specieszek formájában kötik. Azonban a D_2 -neopentán csere messze túl gyorsnak bizonyult ahhoz, hogy meghatározhassuk a kezdeti deutériumeloszlást az izopentán termékben [18]. Másfelől az izomerizáció hőmérsékleténél csak kevésbé alacsonyabb hőmérsékleteken végzett D_2 -neopentán csere azt mutatta, hogy a csere majdnem teljesen lépésenként ment végbe, ami egyértelműen arra utalt, hogy karbén specieszek csak nehezen képződnek a palládium (111) felületen [8, 19]. Következésképpen azzal a javaslattal éltünk, miszerint a neopentán izomerizációja elsősorban adszorbeált alkil-specieszeket keresztül játszódik le, nem pedig más mechanizmusokban javasolt karbén-specieszeket keresztül. Azonban itt hangsúlyozni kell, hogy a reakciót hidrogénben gazdag körülmények között végeztük ($^a/H_2$: szénhidrogén arány a reakcióelegyben kb. 10 : 1 volt). Nyilvánvalónak látszik, hogy hidrogénben szegényebb körülmények között és/vagy magasabb hőmérsékleteken a reakció nagyobb mértékben dehidrogénezett termékeken keresztül játszódhat le [20].

A karbén mechanizmust javasolták az Ir felületeken lejátszódó kötéseletolódásos izomerizációra [21]. Azt találták továbbá, hogy karbidos Ir felület aktívabb az izomerizációban, mint a tiszta fém [22]. Tiszta és karbidos Ir porokon végzett kísérleteink e feltételezést nem igazolták. Alacsonyabb reakcióhőmérsékleteken (180--200 °C körül) a karbidos felület szokatlanul nagy mennyiségű etánt adott a neopentán átalakulásának primer termékein kívül az izomerizáció bármiféle gyorsítása nélkül (az izomerizáció szelektivitása mintegy 2--3% volt).

A neopentán átalakulása mint modellreakció

A felületi kémia területén közzétett igen sok közlemény ellenére mindmáig -- kevés kivételtől eltekintve -- nem lehetséges a fémkatalizátorok aktív centrumainak azonosítása. Ezért modellreakció alkalmazása még mindig ígéretes lehet fémfelületek vizsgálatára. Ilyen modellreakcióként szolgálhat a neopentán átalakulása. Az úgynevezett "felületi szerkezetérzékenységet", amit hordozós platinakatalizátorokon lejátszódó neopentán-izomerizációban mutattak ki néhány évvel ezelőtt [24], már utalt ennek lehetőségére. Célunk az volt, hogy a neopentán átalakulását hordozós fémek felületének tesztelésére

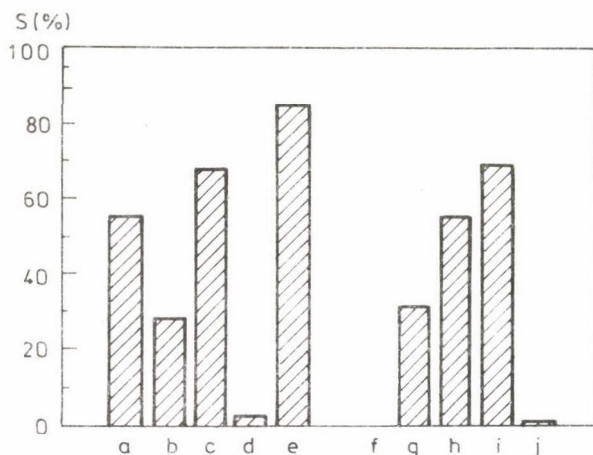
alkalmazzuk, különösen olyan esetekben, amikor úgynevezett erős fém--hordozó kölcsönhatás tételezhető fel. Az ilyen típusú kölcsönhatások azonban mind topográfiai, mind kémiai hatásokkal járhatnak a fémszemcsék felületén (pl. a fémrészecske dekorációja hordozóval) és nehéz lenne a priori eldönteni, hogy e két tényező közül melyik milyen mértékben járul hozzá a katalitikus viselkedés megfigyelhető változásához. Célszerűnek látszott e két tényező szétválasztása. A felületi topográfia hatása platina esetében eléggé fel van derítve [4--7], de kevésbé tisztázott más VIIIB fémek, pl. Pd és Ir esetében. Az ezen a téren kifejtett tevékenységünk egyik része abban állt, hogy hordozómentes fémek (filmek és porok) különféle módon módosított felületét vizsgáljuk. Az egyes kísérletsorozatokban a felületi topográfiát a lehetőségek szerint változatlanul igyekeztünk tartani és csak a fémkristallitok felületi összetételét kívántuk változtatni. Az a vélemény [25], hogy az erős fém--hordozó kölcsönhatásban lévő olyan hordozós fémkatalizátor, ahol a részben redukált hordozó a fémfelületre vándorol és ez okozza a fent említett kölcsönhatást [26], az alkánok hidrogenolízisében nagyon hasonlóan viselkedik azokhoz az ötvözetkatalizátorokhoz, amelyek egy aktív és egy inaktív fém ötvözetéből állnak -- pl. Pd--Ag vagy Ni--Cu [27].

Befejezésül hordozós palládiumra kapott előzetes eredményekről számolunk be és megkíséreljük annak becslését, hogy mekkora lehet az erős fém--hordozó kölcsönhatás szerepe ezekben az eredményekben.

Hordozómentes palládium (filmek és porok) módosított felületei [23]

Neopentán--hidrogén elegy vázátrendeződéses reakcióit porokon és epitaxiális orientációjú palládium (111) filmekben vizsgáltuk [23]. A felület morfológiáját a palládium különböző előkezelésével változtattuk (O_2 - H_2 előkezelés, nagyon magas hőmérsékletű redukció, a β -PdH fázis bomlása). A nem színterelt (ill. a β -PdH bomlásával kapott) fémekkel ellentétben az erősen színterelt palládium-mintákon a felületi hibák számának kisebbnek kell lennie. Ez a körülmény látszik felelősnek azért, hogy a színterelt palládium aktivítása a hidrogenolízisben elhanyagolható, és hogy az izomerizáció szelektivitása ennek folytán nagyobb. Az 1. ábra a szelektivitás változásait mutatja különböző kezelésnek alávetett, csillámra, ill. pyrex üvegre felvitt Pd filmekben.

A különböző módon előkezelt Pd-porok röntgendiffrakciós analízise azt mutatja, hogy az izomerizációs szelektivitás növekedése a palládium színterelődésének tulajdonítható [23].



1. ábra. Neopentán izomerizációs szelektivitása (S, %) csillámra (a-e), ill. pyrex üvegre (f-j) felvitt Pd filmekken, különböző előkezelés után. Reakcióhőmérséklet: kb. 300 °C.

Pd/csillám: a) friss (111) film;

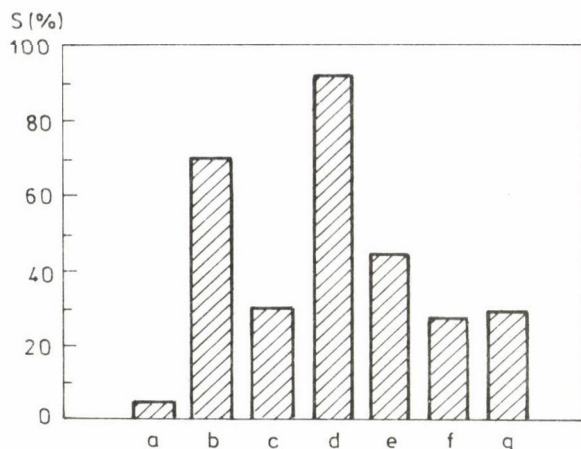
- b) a) után O₂, 290 °C, 0,25 h; H₂, 290 °C, 0,6 h;
 c) b) után O₂, 290 °C, 0,25 h; H₂, 500 °C, 13,5 h;
 d) c) után O₂, 500 °C, 0,5 h; H₂, 300 °C, 0,17 h;
 e) d) után O₂, 460 °C, 0,33 h; H₂, 500 °C, 15 h.

Pd/pyrex: f) nem szinterelt film;

- g) f) után O₂, 284 °C, 0,25 h; H₂, 500 °C, 17,5 h;
 h) g) után O₂, 300 °C, 0,5 h; H₂, 500 °C, 19 h;
 i) h) után O₂, 480 °C, 1 h; H₂, 490 °C, 18,5 h;
 j) i) után O₂, 300 °C, 0,5 h; H₂, 500 °C, 10 h;
 H₂, 25 °C, 10 h (β-PdH képződés);
 evakuálás 25–300 °C-on (β-PdH bomlás).
 Az adatokat a [23] irodalomból vettük

Pd-Au [19], Pd-Cu és Pd-Ag [28] ötvözetek (111) orientációjú filmjeinek katalitikus aktivitása neopentán-hidrogén elegy reakciójában

A hidrogenolitikus aktivitás jelentős mértékben csökken, ha a VIIIB csoport fémeit (Ni, Pd, Ir) IB csoporthoz tartozó fémekkel (Ag, Au) ötvözzük [16, 27]. Ez a tény viszont az izomerizációs szelektivitás növekedését kell hogy eredményezze. Különösen figyelemreméltó volt azonban az a kísérleti tény, miszerint a neopentán és az *n*-bután izomerizációjában mutatott katalitikus aktivitás (nemcsak a szelektivitás) magasabb volt, ha a Pd kb. 10 atom % Au ötvözt tartalmazott [19]. Hasonló eredményt kaptunk Pd-Cu ötvözetfilm esetében is [28]. A Pd-Ag (111) ötvözetfilm katalitikus aktivitása csökken az ezüsttartalom növekedésével, de az ötvözetek várható elméleti fe-



2. ábra. Neopentán izomerizációs szelektivitása (S, %) 0,76% Pd/SiO₂ katalizátoron, különböző előkezelések után:

- a) O₂, 300 °C, 0,5 h; H₂, 300 °C, 1 h;
- b) a) után O₂, 300 °C, 0,5 h; H₂, 450 °C, 3 h;
- c) b) után O₂, 300 °C, 0,5 h; H₂, 300 °C, 1 h;
- d) c) után O₂, 300 °C, 0,5 h; H₂, 600 °C, 17 h;
- e) d) után O₂, 300 °C, 0,5 h; H₂, 300 °C, 1 h;
- f) e) után O₂, 450 °C, 1 h; H₂, 300 °C, 1 h;
- g) f) után O₂, 600 °C, 1 h; H₂, 300 °C, 1 h

lületi összetételének figyelembevételével (igen erős felületi ezüstfeldúsulás, vö. [29]) arra lehet következtetni, hogy az izomerizációban mutatott maximális katalitikus aktivitást igen könnyű nem észrevenni.

Pd/SiO₂

Az erős fém–hordozó kölcsönhatás vizsgálatában SiO₂ hordozós palládium volt első számú kísérleti tárgyunk. Ezt a hordozót általában inertnek tekintik, ami nemesfémekkel alig vagy egyáltalán nem lép kölcsönhatásba. Moss és munkatársai [30] azonban azonosítatlan Pd-Si vegyület(ek) keletkezéséről számoltak be, ha Pd/SiO₂ katalizátorukat hidrogénben 600 °C-on hevítették. Ugyanakkor a szerzők arra utaltak, hogy valamilyen kölcsönhatásnak fel kell lépnie a Pd és SiO₂ között a 450 °C-on végzett hidrogénes redukció során, mivel ilyen előkezelést követően a katalitikus tulajdonságokban változás észlelhető. Másrészt a Pd/SiO₂-re nézve nagyszámú olyan katalitikus adat áll rendelkezésre, ahol 450–500 °C-ig végzett redukció után nem észleltek, de még nem is gyanítottak semmiféle kölcsönhatást.

Első eredményeink szerint [23], ha Pd-por és SiO_2 (Davison 62, 80--100 mesh) mechanikus keverékét egy éjszakán át 550 vagy 700 °C-on redukáltuk, a Pd és Si között valamiféle intermetallikus vegyület keletkezett. Ez az anyag katalitikusan csak kevésbé aktív, de izomerizációs szelektivitása nagy (kb. 70%). Oxigénes kezelés 300 °C-on megszünteti ezt a kölcsönhatást, hiszen oxigénes hevítés után a színterelt Pd-por eredeti jellegzetes katalitikus viselkedését lehetett visszakapni (izomerizációs szelektivitás kb. 25--30% [23]).

A 2. ábra előzetes eredményeket mutat különböző módon előkezelt, 0,76% Pd-ot tartalmazó Pd/SiO₂ katalizátorra vonatkozóan [31]. A neopentán izomerizációjának szelektivitása azonos konverzió mellett előnyös diagnosztikai paraméternek tűnik.

Mind a színterelés, mind az erős fém--hordozó kölcsönhatás növeli az izomerizációs szelektivitást. Jelen pillanatban nem könnyű pontosan meghatározni, melyik tényező milyen mértékben felelős a megfigyelt katalitikus viselkedésért. Azonban, mivel kb. 30%-os izomerizációs szelektivitás látszik az erősen színterelt Pd-por izomerizációs szelektivitása felső határának (amikor a hordozóval semmiféle kölcsönhatás nincs), úgy tűnik, hogy ezt meghaladó szelektivitási értékek az erős fém--hordozó kölcsönhatásnak tulajdoníthatók. Az izomerizációs szelektivitás relatív növekedése (ami a 600 °C-os redukciónál nagyobb, mint a 450 °C-osnál) az erős fém--hordozó kölcsönhatás mértékét jelzi. Méréseinket különböző hordozókra felvitt Pd katalizátorokon folytatjuk.

Következtetések

A neopentán Pd (111) felületén lejátszódó izomerizációjának szelektivitása meglepően nagy, ami határozott ellentmondásban van a jelenlegi elképzelések többségével. Ez a tény számos kísérlet elvégzésére ösztönzött. Először is az izomerizáció mechanizmusát kellett felderíteni. Itt fontosnak tartjuk az adszorbeált alkilgyökök szerepét. Továbbá, különböző palládiumtartalmú katalizátorok ellentmondásos viselkedését a felületi morfológiával értelmezzük. Végeredményben a neopentán--hidrogén elegy reakcióját modellreakcióként javasoltuk különböző palládiumfelületek katalitikus sajátságainak jellemzésére. További alapos vizsgálatok szükségesek (jó felületelemzéssel összekötve) ahhoz, hogy bizonyíthassuk a neopentán-konverzió modellreakcióként történő felhasználhatóságát.

A munkát a 03.20 kutatási program keretében végeztük.

ÖSSZEFOGLALÁS

A cikk a szerző utóbbi tíz évben publikált néhány fontosabb eredményét foglalja össze. A cikk első része a kötésestolódásos ("bond shift") izomerizáció mechanizmusával foglalkozik. Néhány eredmény arra mutat, hogy platina és Pd (111) film felületén a reakció adszorbeált alkil köztitermékeken át játszódik le. Másfelől kísérleteink azt mutatták, hogy adszorbeált karbénok, amelyek egy másik izomerizációs útért lehetnek felelősek, csak nehezen képződnek. A cikk második része a neopentán átalakulásainak modellreakcióként történő felhasználásáról ír. Nemesfémek (filmek és porok) különböző módon kezelt felületein kapott eredményeket a felületi morfológia és a reakciómechanizmusok szempontjából értékeljük. Végezetül ismertetjük elgondolásunkat arról, hogyan használhatjuk fel neopentán reakcióit hordozós fémek felületének jellemzésére, különös tekintettel azokra a körülményekre, amelyek között ún. erős fém–hordozó kölcsönhatás lép fel.

SUMMARY

This article summarizes some of the results published by the author during the period of last ten years. The first part of this review deals with mechanisms of the bond shift isomerization. A few indications have been obtained for the intermediacy of adsorbed alkyl species on platinum and Pd (111) film surfaces. On the other hand our experiments showed considerable difficulties in forming carbene adspecies which could be responsible for another isomerization route. The second part of this article deals with the use of the reaction of neopentane as a probe reaction. The results for variously treated surfaces of noble metals (films and powders) are discussed in terms of surface morphology and the reaction mechanisms. Finally, we present our approach how to employ the reaction of neopentane conversion for probing the surface of supported metals, especially when so-called strong meta-support interaction (SMSI) is supposed to exist.

IRODALOM

1. J. R. Anderson, Adv. Catal., 23, 1 (1973).
2. J. K. A. Clarke, J. J. Rooney, Adv. Catal., 25, 125 (1976).
3. F. G. Gault, Adv. Catal., 30, 1 (1981).
4. S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, J. Am. Chem. Soc., 104, 7453 (1982).

5. S. M. Davis, W. D. Gillespie, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 83, 131 (1983).
6. W. D. Gillespie, R. K. Herz, E. E. Petersen, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 70, 147 (1981).
7. F. Garin, S. Aeiyaich, P. Legare, G. Maire, *J. Catal.*, 77, 323 (1982).
8. Z. Karpiński, *Nouv. J. Chim.*, 4, 561 (1980).
9. J. R. Anderson, N. R. Avery, *J. Catal.*, 5, 446 (1966).
10. J. M. Muller, F. G. Gault, *Proc. Int. Congr. Catal.*, 4th, 1968, Paper No. 15 (1971).
11. M. A. McKervey, J. J. Rooney, N. G. Samman, *J. Catal.*, 30, 330 (1973).
12. C. Kemball, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 5, 33 (1971).
13. R. L. Burwell, Jr., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 7, 25 (1972).
14. Z. Karpiński, L. Gucci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 563 (1977).
15. D. E. Finlayson, J. K. A. Clarke, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80, 191 (1984).
16. Z. Karpiński, J. K. A. Clarke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71, 2310 (1975).
17. Z. Karpiński, T. Kościelski, *J. Catal.*, 56, 430 (1979).
18. Z. Karpiński, unpublished results.
19. Z. Karpiński, *J. Catal.*, 77, 118 (1982).
20. A. Sárkány, *J. Catal.*, 97, 407 (1986).
21. K. Foger, J. R. Anderson, *J. Catal.*, 64, 448 (1978).
22. J. G. van Senden, E. H. van Broekhoven, C. T. J. Vreesman, V. Ponec, *J. Catal.*, 87, 468 (1984).
23. Z. Karpiński, W. Juszczuk, J. Pielaszek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83, 1293 (1987).
24. M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak, J. E. Benson, *J. Catal.*, 11, 35 (1968).
25. R. T. K. Baker, E. B. Prestridge, G. B. McVicker, *J. Catal.*, 89, 422 (1983).
26. D. E. Resasco, G. L. Haller, *J. Catal.*, 82, 279 (1983).
27. J. H. Sinfelt, *Adv. Catal.*, 23, 91 (1973).
28. Z. Karpiński, W. Juszczuk, J. Stachurski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81, 1447 (1985).
29. See e. g. F. J. Kuijers, V. Ponec, *J. Catal.*, 60, 100 (1979).
30. R. L. Moss, D. Pope, B. J. Davis, D. H. Edwards, *J. Catal.*, 58, 206 (1979).
31. W. Juszczuk, Z. Karpiński, J. Pielaszek, I. Ratajczykowa, Z. Stanasiuk, submitted to 9 ICC.

Fordította: Paál Zoltán

A MECHANIKAI AKTIVÁLÁSSAL KAPCSOLATOS KUTATÁSOK JAPÁNBAN*

MAMORU SENNA

(Tudomány és Technológiai Kar, Keio Egyetem, Japán)

Érkezett: 1987. november 13-án

Bevezetés

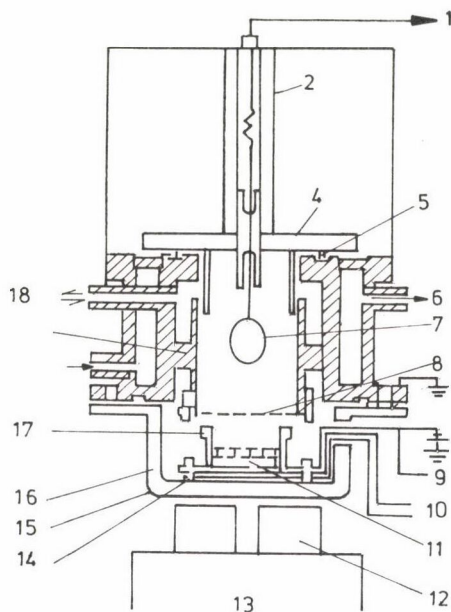
A mechanikai aktiválás, valamint a mechanokémiai reakciók kutatása és fejlesztése belépett második generációs szakaszába. Néhány kiváló összefoglaló munka nyomán — beleértve Heinicke életművét is [1] — a fenomenológiai megfigyelésekhez fokozatosan megtalálják az elméleti alapokat. Ezek alkalmazása szintén változott — a természetes erőforrások jobb hasznosításától és előnyös kezelésétől a szintézisekig és a modifikálásig — annak érdekében, hogy nagyobb értékű anyagokat kapjunk.

Az itt bemutatásra kerülő áttekintés a mechanikai aktiválás és a mechanokémiai reakciók területén Japánban folyó alap- és alkalmazott kutatásokat foglalja össze. Két korábban megjelent hasonló céllal készített tanulmány [2, 3] ugyancsak segítségünkre van. A közelmúltban Kubo publikált a szervetlen [4] és szerves [5] anyagok mechanokémiájáról egy-egy áttekintő változatot. A téma iránt érdeklődőknek célszerű ezeket az anyagokat is áttanulmányozni.

Felületi reakciók és exoelektron-emisszió

Az exoelektron-emisszióra (EEE) mint az aktiváció előrehaladásának jellemzési eszközére vonatkozó alapkutatások igen fontosak. Mori és társai aktivált Al és butil-halogenidek [6] közötti tribokémiai reakciók kísérle-

*Az MTA Szilikátkémiai Munkabizottság ülésén 1987. június 19-én elhangzott előadás.



1. ábra. Geiger--Müller számlálóval felszerelt tribokémiai reaktor, a homokból hővel gerjesztett exoelektron-emisszió mérésére [9]
 1 – skála, 2 – teflon, 3 – ellenállás (50 k Ω), 4 – kvarc, 5 – O-gyűrű, 6 – víz (25 °C), 7 – anód (wolfram), 8 – rács (sárgaréz), 9 – termoelem, 10 – fűtőtest, 11 – minta (homok), 12 – mágnes, 13 – mágneses keverő, 14 – rotátor (vasrúd), 15 – vörösréz, 16 – pyrex üveg, 17 – rozsdamentes acél, 18 – vákuum katód (sárgaréz)

teiről számoltak be. Ezek a reakciók összehasonlíthatók a "plazma"-reakcióval, mivel a fent említetthez hasonló reakciót figyeltek meg a korona-kisülés hatása alatt [7]. Tribokémiai polimerizációt is katalizáltak aktivált fémekkel és szervetlen anyagokkal. Tamai és Mori $\text{Fe} < \text{Al} \approx \text{SiO}_2$ tartalmú porok különböző aktivitását a metil-metakrilát polimerizáció iniciálásában az emisszió különböző intenzitásával és kibocsátott exoelektronok különböző kinetikus energiájával magyarázták [8].

Momose és társai az 1. ábrán bemutatott berendezést fejlesztették ki az EEE "in situ" mérésére, amelybe egy Geiger--Müller (GM) számlálót és aktivátorként egy módosított mágneses keverőt építettek be [9]. E készülék alkalmazásával tanulmányozták a szerves gőzök és az aktivált homok közötti kölcsönhatást. A termikusan gerjesztett EEE teljes intenzitása olyan mértékben csökken, amilyen mértékben csökken a proton és a GM számlálóban lévő szerves gőzök funkcionális csoportja közötti kötési energia. A termikusan

gerjesztett exoelektron-emisszió összefüggésben van azzal a hidrogén-kötéssel, amely a szerves gőz funkciós csoportja és az aktivált SiO_2 -tartalmú homok felületi-hidroxil csoportjai között kialakul. Frissen vágott, aktív fémfelületeken különböző szerves gőzök adszorpcióját tanulmányozták Mori és társai [10]. A C adszorpció affinitására a következő összefüggést határozták meg:

$$\ln (1 - \Delta P / \Delta P^*) = Ct, \quad (1)$$

ahol ΔP és ΔP^* nyomáskülönbségek t időpontban és egyensúlyi állapotban. Egy jó korrelációs összefüggést is találtak -- sajátosan a fémadszorbensre -- a C és szerves adszorbens anyagok első ionizációs potenciálja között.

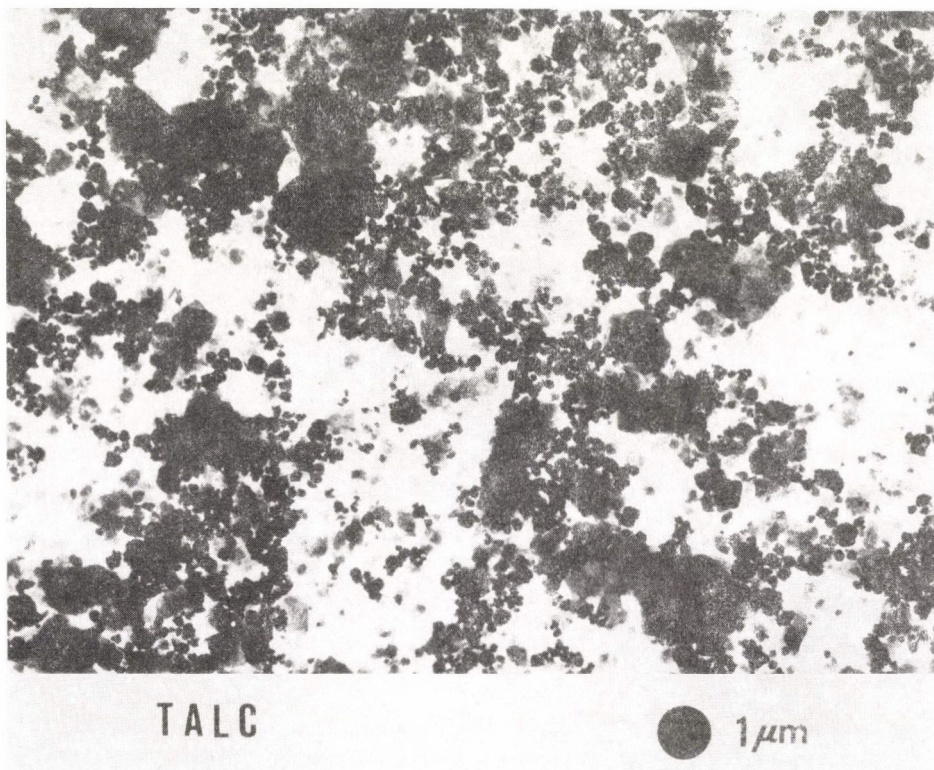
Szerkezeti változások

Az őrlés során végbemenő szerkezeti és összetétel változások témaköre az a terület, amelyet Japánban intenzívebben tanulmányoznak [11]. Arai-t és munkatársait a hidratált szulfátok, foszfátok és hidroxidok dehidratációja foglalkoztatja [12].

Uehara [13] hatékonyan vizsgálta a spinel szerkezetű anyagok változásait. Az egyik reprezentatív munkája a réz-ferritben bekövetkező tetragonális-köbös mechanokémiai átalakulás és a Mg-tartalmú spinelek felületi hidratációja. PbO és $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ szerkezeti változásának kinetikai viselkedését hasonlította össze a jelen tanulmány szerzője, meleg sajtolást és izotermális golyósmalmi őrlést alkalmazva [14]. A CdS és CdSe metastabil fázisainak képződését az őrlés során tárolt energia függvényében szintén tanulmányozták [15].

Ultrafinom őrlés

Újabban a mikronos nagyság alatti ún. ultrafinom őrlés is kezd elterjedni. A különböző új őrlőberendezések mellett létrehoztak egy teljesen új elven működő konstrukciót is [16]. A gépnek van egy belső része és egy külső háza, mindkettő azonos irányba forog különböző sebességgel, így az őrlendő anyag a belső rész centrifugális erejéből származó nyomóerő alatt felületi őrlésnek van kitéve. Mikron alatti termékre mutat be példát a 2. ábra, zsírköre és csillámpalára [16]. A mechanikai igénybevétel szélsőséges volta miatt igen hatékony mechanikai aktiválás várható. Erre vonatkozó példa a 3. ábrán látható, ahol az őrlés hatására bekövetkezett bomlási hőmérséklet-változás világosan megmutatkozik [16].

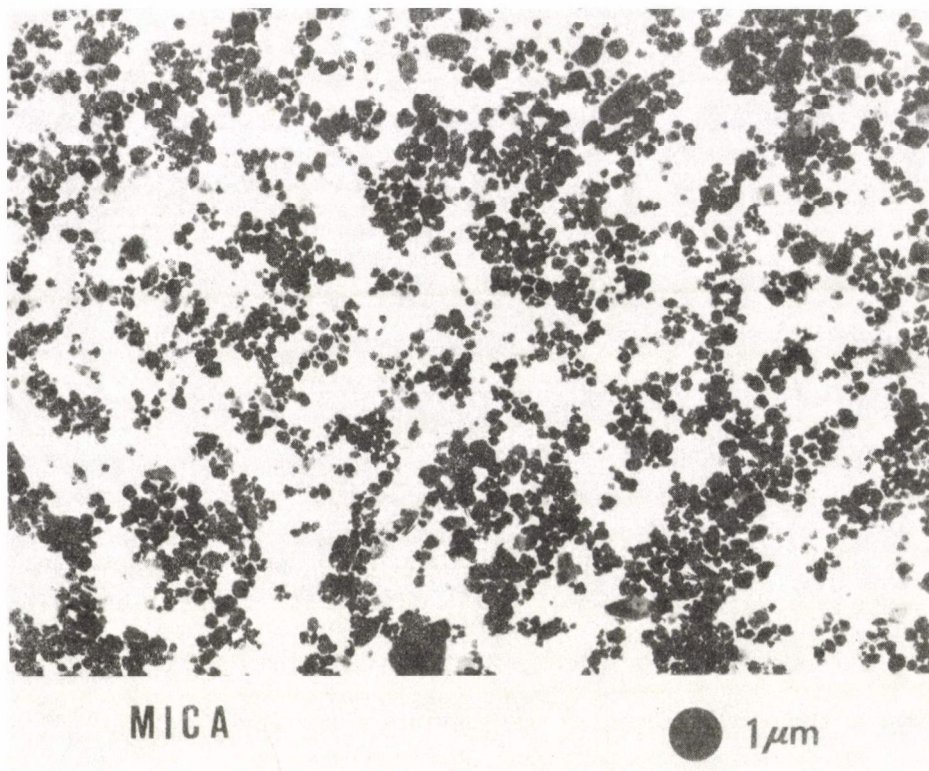


2. a) ábra. Egy elvileg új őrlőberendezésben őrlött zsírkő elektronmikroszkópi felvétele [16]

A finomőrléssel kapcsolatban Uehara és társai a környező gáznak a grafit morfológiai és kristálytani változására gyakorolt hatásáról számoltak be [17]. Véleményük szerint a He kedvező hatása a részecske méretcsökkenésre -- amint az a 4. ábrán látható -- és az anyagok szerkezeti változásaira a He jelenlétében nagyobb súrlódási együttthatónak tulajdonítható.

Finomőrlés és színterelhetőség

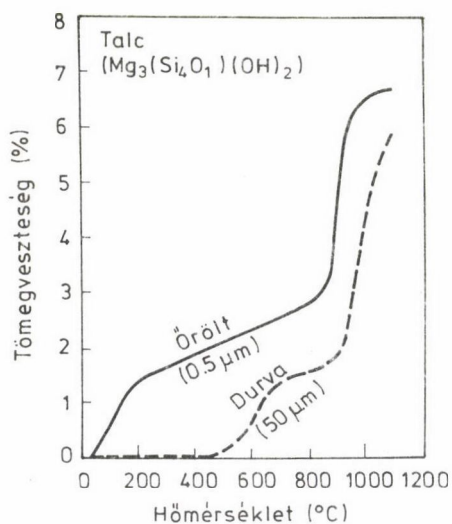
A Li-ferrittel adalékolt V_2O_5 előzetes mechanikai vagy hőkezelésére bekövetkező színterelhetőség változását Uehara tanulmányozta [18]. Tapasztalata szerint az őrlésnek van egy késleltető hatása a fenti anyag kezdeti színterelési állapotára, amint azt az 5. ábra is mutatja. Az előzetes izzítással a színterelés mértékét helyre lehet állítani. A mechanikai aktiválás



2. b) ábra. Egy elvileg új őrlőberendezésben őrlött csillámpala elektronmikroszkópi felvétele [16]

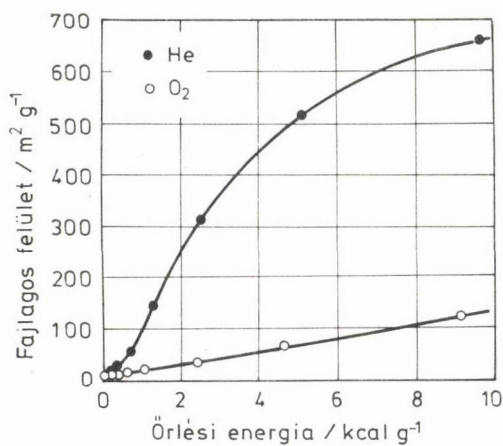
hatása az adalékmentes V_2O_5 -nél nem tapasztalható. Hasonló tanulmányokat folytattak $BaTiO_3$ -tal Arai és társai [19]. Nem-oxid kerámia porok finom-őrlésére és azok jellemzésére munkák sorozata található [20, 21].

Habár a szinterelés mértéke és a végső sűrűség változatlan marad vagy esetleg csökken, a nagyon finom kiinduló anyag előzetes őrlése hatására a termék pórusszerkezete jelentősen változhat. A vizsgálatok szerint az összes pórustérfogat csökken, akár egy nagyobb hőmérsékleten való égetésnél, akár a finom Al_2O_3 előzetes őrlésénél [22]. Ugyanakkor a közepes pórusméret változása fordított volt a fent említett két eljárásnál, amint azt a 6. ábra szemlélteti. Az előzetes őrlés — különösen nedves technológiával — jobb diszperzitást is eredményez, s emiatt a szinterelés után kisebb és egyenletesebb formájú pórusokat kapunk. A 7. ábrán egy példát látunk mesterségesen előállított, ellenálló aggregátumokat tartalmazó SnO_2 -re, ahogy az a gyártás

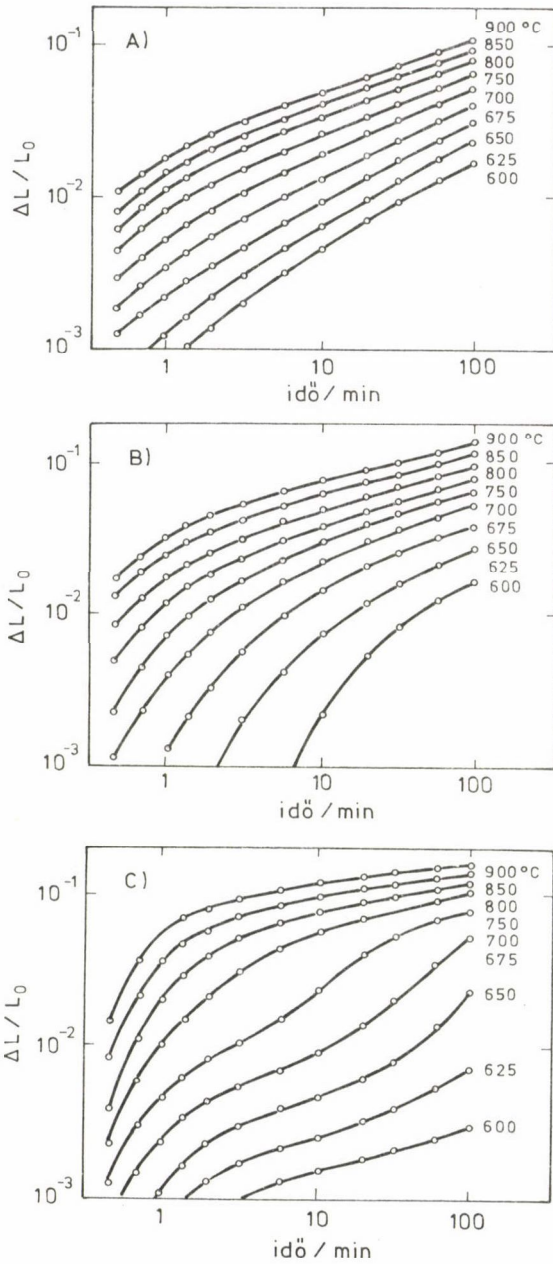


3. ábra. Zsírkő termogravimetrikus görbéi egy elvileg új őrlőberendezésben végzett előzetes őrlés után és anélkül [16]

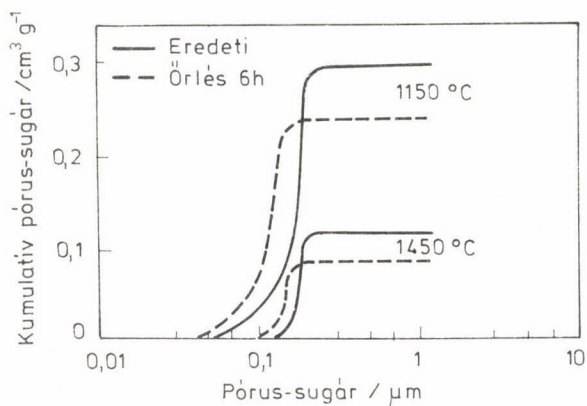
során keletkezett. A dörzsöléses golyósmalomban (gyöngymalom) való őrlés után a pórusméret-eloszlás változása nagyon nyilvánvaló.



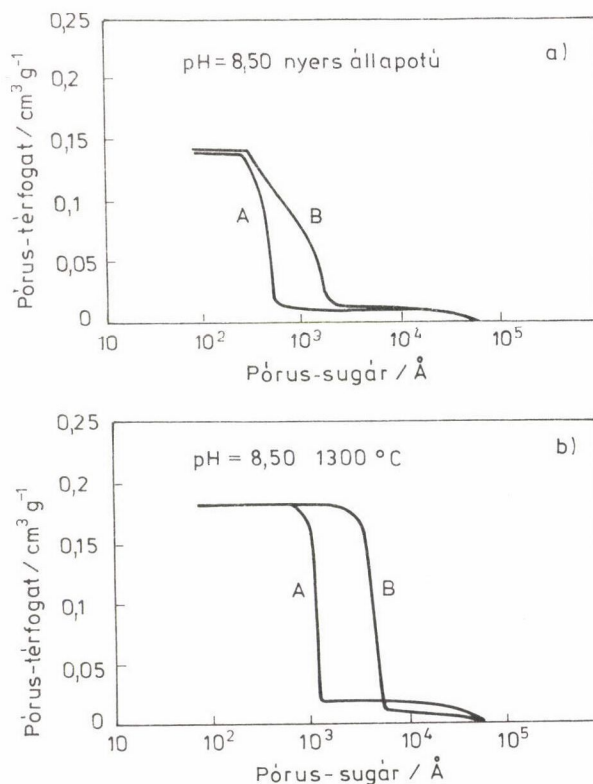
4. ábra. Összefüggés a He és O₂ atmoszférában őrlött grafit fajlagos felülete és az őrlési energia között [17]



5. ábra. Összefüggés a zsugorodás és a hőkezelési idő között
 0,4% V_2O_5 adalékot tartalmazó Li-ferritre, nedves őrlés
 rezgőmalomban [18]
 (A) – 1h; (B) – 5h; (C) – 20h



6. ábra. Al_2O_3 kumulatív pórusméret-eloszlása (előzetes rezgőmalmos őrléssel és anélkül), égetés 1150 °C-on vagy 1450 °C-on levegőn 30 percig [22]



7. ábra. SnO_2 kumulatív pórusméret-eloszlása: öntött testek (a) és szinterezett (hőkezelt) anyagok (b), előzetes golyósmalmi diszpergálással (A) és anélkül (B) [23]

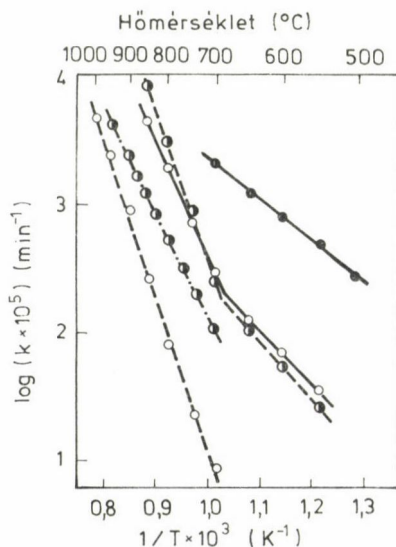
Aktiválás szilárdfázisú reakcióhoz

Porkeverékeknek -- mint szilárdfázisú reakciók kiindulása anyagainak -- együttőrlése a mechanikai aktiválás egyik hagyományos célkitűzése. Az alábbiakban csak egy szemléltető példa kerül bemutatásra.

A $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ por reakció 500 °C-on kezdődött és 800 °C-on fejeződött be, amikor a keveréket 48 órán át vákuumban őrlték, jelezve azt, hogy a reakció-hőmérsékletek 250--300 °C-kal csökkentek az előzetes együttőrlés hatására [24].

Az őrlött keveréket Arrhenius diagramjai (8. ábra) egy ívet mutatnak, feltehetően a BaCO_3 őrlés hatására megváltozott felületi rétege és a nem-aktivált belső része reakcióképessége közötti különbség következtében.

A szervesetlen és szerves anyagok -- beleértve a mesterséges polimereket is -- közötti kölcsönhatásokat szintén tanulmányozták a kutatók [25, 26]. A jelentések beszámoltak a polimerek átalakulásáról és a felület módosulásáról. Ezek a munkák inspirációt adtak a kompozit anyagok előkészítésénél alkalmazott mechanokémiai módszerekre, amivel a következő fejezet foglalkozik.



8. ábra. Arrhenius diagramok a $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ reakcióra, a kiindulási keverék őrlése egy mechanikus mozsárban [24].

○: 0^h, ◐: 6^h, ●: 24^h, ●: 48^h ideig

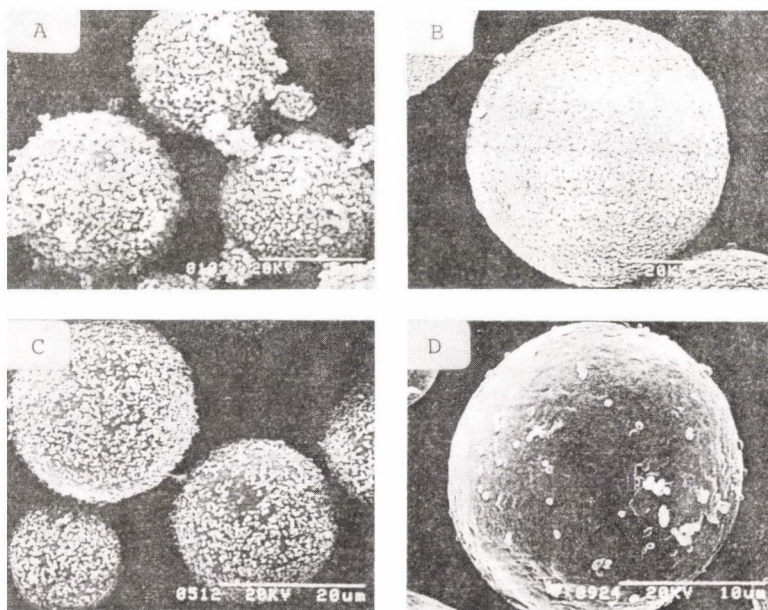
Az őrlési atmoszféra: levegő (szaggatott vonal), vákuum (folytonos vonal).

A pont-vonal görbék a külön őrlést jelzik

Kompozit anyag képződése és felület-módosulás

Különböző kompozit anyagok képződése mechanokémiai körülmények között könnyebben megy végbe. Ilyenkor az egyik komponens kisebb méretű részecskéi a másik komponens nagyobb méretű részecskéire rátapadnak (az elektrosztatikus erők hatására), mintegy beágyazódnak (behatolnak) annak felületébe. Ezáltal egy olyan keverékanyag jön létre, melyben a nagyobb méretű részecskéket a kisebbek egyenletesen borítják. Erre vonatkozóan példák láthatók a 9. ábrán [27]. E cél elérése érdekében egy berendezést fejlesztettek ki egy dezintegrátor típusú ütközéses malom módosításával, amely ma kapható a kereskedelemben. Az a speciális malom, melyet már említettünk az ultrafinom őrlés tárgyalásánál, szintén alkalmazható a kompozit anyagok előállításánál.

A finomőrléssel egy időben végbemenő felület-módosulás igen előnyösnek látszik. Őrlést segítő anyagok, mint pl. a sztearinsav vagy a trietanolamin alkalmazásakor, egy dezintegrátor típusú malomnál egyidejűleg csökken az



9. abra. Mechanikus hibridizációval készített kompozit anyag mikrogömbök [27]

A és C: fizikai keverés. B és D: mechanikai beágyazás után.

Anyagok: TiO_2 nylon - 12 - n (A és B),

PMMA polyetylén-en (C és D)

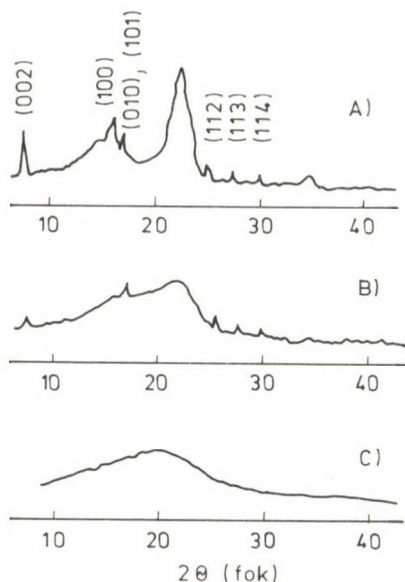
energiafogyasztás, valamint az elért szemcseméret, s közben bekövetkezik a felület módosulása is, pl. a mészkő organifikációja [28].

A festékanyagok (pigmentek) felületmódosulása szintén elősegíthető tri-bokémiai módszerekkel. Ilyen reakciókra példák a fémporok és a zsírsavak közötti reakciók, amelyeket Ito és társai tanulmányoztak [29]. Amikor egy sav egy fémfelülethez kapcsolódik, a hagyományos kémiai folyamat szerinti további helyettesítés a funkciós csoportok változását eredményezi s így új festékanyagokat nyernek.

Gyógyszerészeti alkalmazások

A szabályozott kioldás és a fokozott bio-alkalmasság különösen fontosak a gyógyszergyártásban. A szerves anyagok amorfizációja, pl. a mikrokristályos cellulózzal vagy ciklodextrinnel való együttőrlés során, fokozza az oldhatóságukat [30, 31].

Benzoesav és mikrokristályos cellulóz együttőrlése után nem mutattak sem röntgendiffrakciós csúcsokat, sem DTA csúcsokat, amint azt a 10. ábra mutatja. A fokozott oldhatóságra példa az, amikor griseofulvint őrlünk mikro-



10. ábra. Röntgendiffrakciós görbék benzoesavak mikrokristályos cellulózzal való őrlményére [30]

A: fizikai keverés, B: 0,5 h őrlés, C: 2 h őrlés

kristályos cellulózzal [32]. Ugyancsak érdekes megemlíteni, hogy az együtt-
őrlés a korábban említetthez hasonlóan nagyon jelentős késleltetést eredmé-
nyez akár a kámfor, akár a naftalin szublimációjában [33].

Záró megjegyzések

Az itt ismertetett munkákon túl különböző alapkutatások folynak, tekin-
tetül a mechanikailag aktivált szerves anyagok aktivitása és reaktivitá-
sa közötti összefüggésre, beleértve a topokémiai érvelést és a szimulációs
tanulmányokat is [34, 25]. Amint a bevezetőben említésre került, az elméleti
alapot több irányból is keresik, mint például törésfizika, kristálytan, ana-
litikai kémia, felületi és kolloidkémia stb. [36].

1984 óta, amikor a szilárdrészcscék reakcióképességéről Dijon-ban tar-
tották a 10. Nemzetközi Szimpóziumot, a nemzetközi együttműködés a mechano-
kémia területén hatékonyabbá vált. A Japán–Szovjet Mechanokémiai Szeminá-
rium, amelyet először 1986 augusztusában Novoszibirszkben, legközelebb pedig
1988 márciusában Tokióban tartanak, az együttműködés egyik konkrét példája.
Egy még szélesebb skálájú nemzetközi együttműködés szintén tervezés alatt
áll, amelyben a mi kollégáink a Magyar Tudományos Akadémia részéről fontos
szerepet fognak játszani.

Köszönetnyilvánítás

A szerző szeretné kifejezni nagyrabecsülését Opoczky és Juhász
professzoroknak, hogy alkalmat adtak jelen áttekintés megírására.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerző áttekintést nyújt a mechanikai aktiválás és a mechanokémiai reak-
ciók területén Japánban folyó alap- és alkalmazott kutatásokról.

SUMMARY

Survey is given about the basic and applied research of mechanical acti-
vation and mechano-chemical reactions performed in Japan.

1. Heinicke, G.: "Tribiochemistry", Akademie-Verlag, Berlin, 1984.
2. Jimbo, G.: in "Proc. Int. Symp. Powder Technol. 81, Kyoto", Iinoya, K. (ed.), Soc. Powd. Technol. Japan, 1982, p. 365.
3. Senna, M.: Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Seriya Khim. 1985, 2 (1) 3.
4. Kubo, T.: "Mechanochemistry of inorganic materials" (Mukibutsu no mekano-kemisutorii), Sogo-Gijutsu Shuppan, Tokyo, 1987.
5. Kubo, T.: "Mechanochemistry of organic materials" (Mukibutsu no mekano-kemisutorii), Sogo-Gijutsu Shuppan, Tokyo, 1985.
6. Mori, S., Kuriyama, O., Maki, Y., Tamai, Y.: Z. anorg. allg. Chem., 1982, 492, 201.
7. Tsukagoshi, M., Senna, M.: to be published.
8. Tamai, Y., Mori, S.: Z. anorg. allg. Chem., 1981, 476, 221.
9. Momose, Y., Miyata, K.: Nihon Kagakukaishi, 1982, 1435.
10. Mori, S., Yoshida, M.: Preprint, 39. Symposium on Colloid Interface Chem. Japan, 1986, p. 526.
11. Senna, M.: Cryst. Res. Technol.: 1985, 20, 209.
12. Arai, Y., Yasue, T., Yamaguchi, I.: Nihon Kagakukaishi, 1972, 1395.
13. Uehara, Y.: Zairyo, 1972, 21, 548.
14. Senna, M.: J. Appl. Phys., 1978, 49, 4580.
15. Ohtani, G., Senna, M.: in "Proc. Int. Symp. Reactivity of Solids, Cracow 1980, Dyrek, K., Haber, J., Nowotony, J. (eds), Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 668.
16. Yokoyama, Tohei, Urayama, K., Yokoyama, Toyokazu: Kona, Powder Sci. Technol., Japan, 1983, 1, 53.
17. Uehara, Y., Asai, N., Jimbo, G.: in "Proc. Int. Symp. Powder Technol. 81, Kyoto", Iinoya, K. (ed.), Soc. Powder Technol. Japan, 1982, p. 365.
18. Uehara, Y.: Kogyo Kagaku Zasshi, 1971, 74, 2415.
19. Yasue, T., Arai, Y.: Nihon Kagakukaishi, 1977, 1626.
20. Suzuki, K., Kuwabara, Y.: in "Funryutai Kogaku", Maki Shoten, Tokyo, 1985, p. 61.
21. Kanno, Y.: Yogyo Kyokaishi, 1985, 93, 561.
22. Kume, M., Senna, M.: Funtai oyobi Funmatsi Yakin, 1986, 33, 344.
23. Kobayashi, K., Senna, M.: to be published.
24. Arai, Y., Yasue, T., Takiguchi, H., Kubo, T.: Nihon Kagakukaishi, 1974, 1611.
25. Yasue, T., Arai, Y.: Sekko to Sekkai, 1975, 139, 7.
26. Yasue, T., Shibata, H., Arai, Y.: Shikizai, 1978, 51, 2.
27. Honda, H., Suzuki, F., Ishizaka, T., Matsuno, T., Aotani, S., Koishi, M.: Zairyo Gijutsu 1985, 3, 187.
28. Imamura, A., Takayama, Y., Takahashi, T., Senna, M.: Funtai Kogakukaishi, 1987, 24, 6.

29. Ito, S.: Zairyo Gijutsu, 1986, 4, 94.
30. Nakai, Y., Yamamoto, K.: Hyomen, 1987, 25, 382.
31. Nakai, Y., Fukuoka, E., Nakajima, S., Yamamoto, K.: Chem. Pharm. Bull., 1977, 25, 3340.
32. Yamamoto, K., Nakano, M., Arita, T., Takayama, Y., Nakai, T.: J. Pharm. Sci., 1976, 65, 1484.
33. Nakai, Y., Fukuoka, E., Nakajima, S., Iida, Y.: Chem. Pharm. Bull., 1978, 26, 2983.
34. Miyasaka, K., Senna, M.: React. Solid., 1986, 2, 135.
35. Machida, M., Senna, M.: J. Phys. Chem., 1986, 90, 5329.
36. Senna, M.: Kona, Powder Sci. Technol. Japan, 1987, in press.

Fordította: Opoczky Ludmilla

Rh/LANTÁN-OXID ALKÁLI PROMOVEÁLÁSA: A KETTŐS PROMOVEÁLÁS REALITÁSA*

JAMES G. GOODWIN, JR.¹, STEVEN S. C. CHUANG²

(Department of Chemical and Petroleum Engineering,
University of Pittsburgh; Pittsburgh, PA 15261 USA)

Érkezett: 1987. november 17-én

Bevezetés

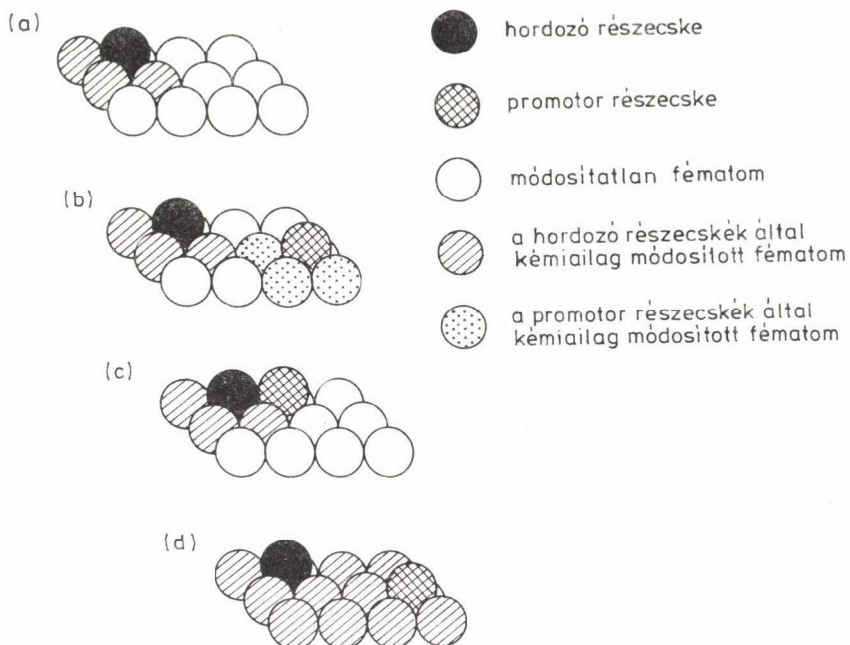
Az utóbbi években sok vita tárgya a hordozó–fém kölcsönhatás. Újabban felmerült bizonyos rendszerekben olyan hordozó részecskék létezése és szerepe, amelyek a hordozós fémkristallitok felületét dekorálják. Elsődlegesen az SMSI (strong metal support interaction = erős fém–hordozó kölcsönhatás) hordozókkal való dekorálást tanulmányozták. Emellett vannak más "dekoráló" hordozók, amelyeknél nem kell bekövetkeznie a hordozó részleges redukciójának. Bell és munkatársainak [1] legutóbbi munkája azt mutatja, hogy a lantán-oxid hordozóként szintén alkalmas hordozós Pd-részecskék dekorálására. A lantán-oxid hordozós Pd negatív ESCA kötési energia-eltolódást mutatott, hasonlóan az alkáli promoveált Ru katalizátorokhoz [2]. A La spécieszek szintén promotorként ismeretesek fémkatalizátoroknál, különösen CO hidrogénezésére [3].

Az alkáli promotorok lantán-oxid hordozós ródiumra gyakorolt hatásával is foglalkozó kutatások eredményeit a lehetséges kettős promoveálás fényében vitatjuk meg. Az 1b, 1c és 1d ábrákon lehetséges helyzeteket mutatunk be a felület dekorálására hordozórészecskékkel (ezeket sematikusan az 1a ábrán illusztráljuk) valamilyen "kémiai promotor" hozzáadása után. Ha a dekoráló részecskék promoveálni tudják a szomszédos fématomokat vagy úgy képesek reagálni, hogy megváltoztatják az illető atomokon adszorbeált részecskék reak-

*Az MTA Izotóp Intézetében tartott előadás nyomán.

¹Megjegyzéseket, kérdéseket e szerzőnek kell küldeni.

²Jelenlegi cím: Department of Chemical Engineering, University of Akron, Akron, OH, USA.



1. ábra. Hordozó és promotor spícieszek egyidejű előfordulásának sematikus illusztrálása fémfelületen

cióját, akkor a hozzáadott "promotor részecskék" {I} promotorként hathatnak a hordozórészecskék által nem befolyásolt fémfelület területein (1b ábra), {II} nem befolyásolják a reakciót, mivel adszorpciójuk gátolt az aktív helyeken vagy közvetlen közelükben, vagy kölcsönhatásba lépnek a hordozórészecskékkel (1c ábra), vagy {III} nem képesek tovább módosítani a felületet, mivel az már elért egy maximális promoteált állapotot a hordozórészecskék segítségével (1d ábra).

Kísérleti rész

A lantán-oxid hordozós Rh katalizátorokat a minimális nedvesítési technikával állítottuk elő. A Rh-tartalom mindig 3 s% volt. RhCl_3 oldattal való impregnálást követően egy alkálisó (Li, K vagy Cs-nitrát) oldatával impregnáltuk oly módon, hogy az alkáli kation/Rh atomarány 0,5 legyen. További szárítási lépést követően a katalizátorokat hidrogénáramban redukáltuk 400 $^{\circ}\text{C}$ -on 16 órán keresztül. A katalizátorokat kemiszorpció vagy reakció előtt újra redukáltuk 400 $^{\circ}\text{C}$ -on.

A katalizátorokat röntgen-diffráció (XRD) vonal-szélesedéssel, statikus hidrogén vagy CO kemisorpcióval és hőmérséklet-programozott deszorpcióval (TPD) jellemeztük.

A CO hidrogénezést differenciális átáramlásos reaktorban végeztük 10 atm nyomáson 250--310 °C hőmérséklet-tartományban. $H_2/CO = 1$ arányt alkalmaztunk. A termékeket közvetlenül csatolt gázkromatográffal elemeztük. Miután a reakció elérte a stacionárius állapotot, egymást követően kis mennyiségű etilént, propilént és etanolt adagoltunk a CO + hidrogén elegyhez és követtük reakcióikat.

Eredmények és értelmezésük

A katalizátorok röntgendiffrakciós vonal-szélesedésével meghatározott átlagos Rh részecskemérete minden esetben kisebb volt 3 nm-nél. Mivel elképzelhető, hogy a hordozó vagy promotor spícieszek blokkolják és/vagy elektrokémikusan módosítják a felületi helyeket, úgy döntöttünk, hogy a reakciósebeségeket a katalizátor súlyára vonatkoztatva közöljük. A kemisorpció és a TPD eredmények arra utaltak, hogy az adszorpció mennyisége csökkent az alkáli kation promotor hatásával és méretével. A hidrogén TPD eredmények nem szolgáltatnak bizonyítékot a Rh alkáli promoveálásra bekövetkezett jelentős elektronikus sajátság változására.

A nem promoveált Rh/lantán-oxid etán hidrogenolízisében és ciklopropán hidrogenolízisében/hidrogénezésében több mint 2 nagyságrenddel alacsonyabb átalakulási tényezőt (TOF, turnover factor) adott, mint a hasonló átlagos fémrészecske méretű Rh/szilícium-dioxid katalizátor. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a La spícieszek nemcsak dekorálják a fémfelületet, hanem igen nagy diszperzitásban vannak rajta jelen és megtörik azokat az együtteseket, amelyekre a C-C kötésszakadáshoz szükség van. Ily módon arra következtettünk, hogy a La spícieszek a Rh felület nagy részével erősebb kapcsolatban vannak.

A CO hidrogénezésre kapott eredményeket az 1. és 2. táblázatban adtuk meg. Nem volt feltűnő alkáli promotorhatás a CO hidrogénezésben ródiumon, kivéve, hogy az aktivitás csökkent az alkáli kation növekvő molekulásúlyával. A Rh katalitikus tulajdonságai nagyon érzékenyek a környezetre és a CO termékszelektivitást el lehet tolni az elsődleges metánképződéstől nagyobb szénhidrogének felé és nagyobb oxigéntartalmú termékektől metanol felé a hordozó megváltoztatásával [4]. Ha Rh/titán-dioxidhoz alkáli promotorokat adtak, ez nagymértékben módosította a katalitikus szelektivitást a CO hidro-

1. táblázat

Aktivitás és szelektivitás CO hidrogénezés során 300 °C-on

| Katalizátor | CO konverzió (mól/kg/h) | Termékszelektivitás (s%) | | | | |
|-----------------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------|------|-------------------------------|-----------------------|
| | | CH ₄ | C ₂ + HC | MeOH | C ₂ O _x | Teljes O _x |
| Rh/La ₂ O ₃ | 0,77 | 23 | 19 | 22 | 32 | 58 |
| Rh + Li | 1,02 | 10 | 22 | 16 | 43 | 68 |
| Rh + K | 0,35 | 14 | 21 | 23 | 31 | 65 |
| Rh + Cs | 0,21 | 25 | 33 | 14 | 16 | 43 |

génezésben, úgy, hogy csökkent a hidrogénezés, miközben a CO inzertálódás nem változott [5]. Rh/lantán-oxid esetében egyértelmű szelektivitás-trendet nem tapasztaltunk, ami arra utal, hogy az alkáli promotorok egyetlen hatása (Li kivételével amelyik általában gyenge promotor és kis hatékonyságú) az aktivitás csökkentése, feltehetően elsődlegesen az aktív helyek blokkolásával.

Etilén és propilén hozzáadása a CO + hidrogén reakcióelegyhez szintén megerősítette, hogy az alkáli spícieszek jelenléte csak az aktivitás csökkenésében nyilvánul meg és nem hatott a reakciók szelektivitására, így az etilén és propilén hidrogénezési, CO inzertálási és szénhidrogén láncnövekedési reakciókat adott.

2. táblázat

Olefin/paraffin arány CO hidrogénezés során 300 °C-on

| Katalizátor | Promotor | C ₂ | C ₃ | C ₄ |
|-----------------------------------|----------|----------------|----------------|----------------|
| Rh/La ₂ O ₃ | -- | 1,7 | 4,0 | 5,8 |
| | Li | 2,7 | 6,1 | 7,7 |
| | K | 1,7 | 2,4 | 8,4 |
| | Cs | 1,8 | 2,4 | 8,3 |

Következtetések

Jelen munkánk és mások tanulmányai alapján arra következtethetünk, hogy a Rh/lantán-oxid katalizátorokban a hordozótól származó La spécieszek nagy diszperzitásban dekorálják a felületet. Ezek a La spécieszek "promoveálják" a fémrészecskék felületét. Alkáli promotorok hozzáadására a fémfelület szintén ki lesz dekorálva ez utóbbi részecskékkal. Ugyanakkor úgy tűnik, hogy a Rh a kiindulási La spécieszek révén maximálisan promoteált állapotba kerül, és így az alkáli spécieszek egyetlen hatása az aktív felületi Rh helyek blokkolása (amit az lc és ld ábrán illusztráltunk). Ilyen hatást nem lehet felfedezni a Rh/titán-dioxid rendszerben, ahol TiO_x dekorálja a Rh felületet, de ahol alkáli promotorok hozzáadása a Rh klasszikus promoteálását eredményezi [5]. Valószínűleg ez a viselkedésbeli különbség tükrözi a Ti spécieszek Rh-mal való kölcsönhatásának különbözőségét. Azt javasoljuk, hogy a Rh felülethez rögződő La spécieszeket inkább promotornak tekintsük, mint "hordozó kölcsönhatás"-nak. Egyúttal úgy tűnik, ezek a La spécieszek egyeduralkodók a katalizátor promoteálás területén. Ennek mikéntjéről jelenleg csak feltételezésekkel élhetünk.

Végezetül annak realitásáról szólunk, hogy lehetséges-e a katalizátor tulajdonságait több promotor, akár számos látszólag különböző promotor egyidejű alkalmazásával módosítani. Meg kell állapítanunk, hogy korlátai vannak annak, hogy milyen mértékben lehet a kívánt sajátságokat megváltoztatni. E-mellett lehetséges, hogy a különböző promotorok közötti kölcsönhatás és kompetíció jelentősen befolyásolhatja a promoteálási folyamatot.

Köszönetnyilvánítás

A szerző szeretné megköszönni Mr. George Gallahernek és Ms. Lila Oukacinak a kutatómunkában való részvételüket. Meg szeretné köszönni az U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy anyagi támogatását a DE-FG22-82PC50810 számú ösztöndíj formájában.

ÖSSZEFOGLALÁS

A cikkben az alkáli promoteálás hatásait vizsgáljuk Rh/lantán-oxid katalitikus tulajdonságaira. A tanulmányozott reakciók CO hidrogénezése (melyet általában jelentősen befolyásol az alkáli promotorok jelenléte), ciklopropán hidrogénezése (mely gyengén szerkezetérzékeny) és etén hidrogenolízise (mely

erősen szerkezetérzékeny). Az eredmények azt mutatták, hogy a Rh felületét LaO_x spícieszek dekorálják, amelyek valószínűleg úgy hatottak, mint a klasz-szikus promotorok. Alkáli spícieszek hozzáadása csak kevés változást okozott, kivéve, hogy blokkolta a felületi Rh helyeket.

SUMMARY

This paper explores the effect of alkali promotion on the catalytic properties of Rh/lanthana. Reactions studied were CO hydrogenation (which is generally greatly influenced by the presence of alkali promoters), the hydrogenation of cyclopropane (which is weakly structure sensitive), and the hydrogenolysis of ethane (which is strongly structure sensitive). The results indicated that the surface of the Rh was decorated by LaO_x species which probably acted as a classical chemical promoter. The addition of alkali species had little effect except to block surface Rh sites.

IRODALOM

1. T. H. Fleisch, R. F. Hicks, A. T. Bell, J. Catal. 87, 398 (1984).
R. F. Hicks, Q. J. Yen, A. T. Bell, J. Catal. 89, 498 (1984).
R. F. Hicks, A. T. Bell, J. Catal. 90, 205 (1984).
R. F. Hicks, A. T. Bell, J. Catal. 91, 105 (1985).
J. S. Rieck, A. T. Bell, J. Catal. 96, 88 (1985).
2. J. Z. Shyu, J. G. Goodwin, Jr., D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 89, 4983 (1985).
3. Y. W. Chen, J. G. Goodwin, Jr., React. Kinet. Catal. Lett. 26, 453 (1984).
4. J. R. Katzer, A. W. Sleight, P. Gajarsdo, J. B. Michel, E. E. Gleason, S. McMillan, Faraday Discuss 72, 72 (1979).
5. S. C. Chuang, J. G. Goodwin, Jr., I. Wender, J. Catal. 95, 435 (1985).

Fordította: Zimmer Helga

BUTÉNEK OXIDATÍV DEHIDROGÉNEZÉSE MAGNÉZIUM-FERRITEN:
KINETIKAI ÉS MECHANIZMUS TANULMÁNYOK*

MICHAEL A. GIBSON¹, JOE W. HIGHTOWER²

(Department of Chemical Engineering, Rice University,
Houston, Texas 77001, USA)

Érkezett: 1987. november 17-én

Bevezetés

A magnézium-ferrit a 4-6 szénatomot tartalmazó szénhidrogének oxidatív dehidrogénezésében (OXD) hatékony katalizátorok spinel ferrit osztályának tagja. Ebben a folyamatban először egy szabványban alkalmazta Bajars, Croce és Gabliks [1]. Azóta számos tanulmányt [2–7] publikáltak, amelyek a ferriteken lejátszódó többféle reakció kinetikájával és mechanizmusával foglalkoztak, és néhányuk célja bizonyos előírt reakciók szelektivitásának javítása és az aktivitástartomány kiterjesztése.

A legtöbb ferrit katalizátoron három alapvető reakció megy végbe: OXD 1,3-butadiénné, túloxidálódás CO és CO₂ állapotig, és az olefin reaktánsok izomerizációja. E három reakciót figyelembe véve az itt leírt munka elsődleges célja: a) megvizsgálni az OXD és a szénoxid képződés kinetikáját és reakciórendjét; b) a MgFe₂O₄-en lejátszódó felületi reakciók mechanizmusának pontosabb meghatározása deutérium és ¹⁴C-jelzett vegyületekkel; és c) meghatározni annak mértékét, amennyire a katalizátor rácsoxigénje részt vesz az OXD-ben és a szénoxid keletkezésében.

*Az MTA Izotóp Intézetében tartott előadás nyomán.

¹Jelenlegi cím: Exxon Research and Engineering Company, Baytown, Tex. 77520.

²Kérdésekre, megjegyzésekre e szerző válaszol.

Kísérleti rész

A Columbian Carbon Co. származású magnézium ferritet közvetlenül használtuk fel. Részecskemérete közelítőleg 100 mesh és BET felülete $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$ volt, ami nem változott észrevehető mértékben a tanulmányban leírt kísérletek során. Röntgendiffrakcióval, Mössbauer-spektroszkópiával és elemi analízissel meghatározott fázisösszetétele körülbelül 90% MgFe_2O_4 , 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ és 5% MgO volt. Különbféle előkezeléseket alkalmaztunk, ezekről később lesz szó.

A kutatási tisztaságú butén izomereket és butadiént a Phillips Petroleum Co. ajánlotta fel számunkra. Használat előtt mindegyiket ledesztilláltuk -78 és -195°C között. A gázpalackból származó oxigént (99,9% tisztaságú) -78°C -os csapdán áramoltattuk keresztül használat előtt. A héliumot (99,995% tisztaság) gázkromatográfiás vivőgázként további tisztítás nélkül használtuk. A mikroanalitikus kísérletekben vivőgáz-áramként való alkalmazása során a héliumot tovább tisztítottuk fűtött kvarc-szelepen való átáramoltatással.

A deutériummal jelzett reagenseket C_4H_8 cseréjével állítottuk elő alumínium-oxid katalizátoron [8]; a szeparált transz-2-butén izomer izotóp-összetétele körülbelül 13 mól% $\text{C}_4\text{D}_7\text{H}$ és 87 mól% C_4H_8 volt. A radioaktív 1,3-butadiént az 1 és 3 helyzetben jeleztük ^{14}C -vel. A Mallinckrodt Nuclear, Orlando, Fla cégtől szereztük be, fajlagos aktivitása $1,6 \text{ mC}/\text{mmol}$ volt. Használat előtt három frakcionálással tisztítottuk egy preparatív nagyságrendű propilén gázkromatográfiás oszlopon 0°C -on.

A kinetikai, deutérium-jelzési és ^{14}C -jelzési kísérleteket egy Pyrex recirkulációs rendszerben hajtottuk végre, 382 cm^3 teljes térfogattal. A recirkulációt egy mágneses vezérlésű szivattyú biztosította. A gázfázisú oxigén nélküli kísérleteket egy kettős áramú mikrokatalitikus rendszerben [9] végeztük. Butén impulzusokat hajtottunk át a katalizátor felett egy $2,39 \text{ cm}^3$ -es adagolóból ($7,74 \times 10^{16}$ molekula/Torr reaktánsnyomás az adagolóban, ahol $1 \text{ Torr} = 133,3 \text{ N m}^{-2}$ az SI egységekre való átváltáshoz) ultranagytisztaságú hélium áramban, az áramlási sebesség mérése mellett. A reakciótermékeket -195°C -on csapdáztuk, fűtéssel elpárologtattuk és egy második He áramba kevertük elemzésre. Mindkét rendszerben a reakció hőmérsékletét egy proporcionális hőmérsékletszabályozóval ellátott tokos kemence biztosította. Mindkét reaktort egy csupa-üveg nagyvákuum gázkezelő rendszerhez csatlakoztattuk; cseppfolyós nitrogén csapdák védték a katalizátort a higanyszennyeződéstől.

A komponensek elemzésére 60–80 mesh Chromosorb W tölteten 25% propilén-karbonát nedvesítésű gázkromatográfiás oszlopokat használtunk 0°C -on termosztálva. A vegyületek deutériumeloszlási adatait úgy kaptuk, hogy a kompo-

nenst -195°C -on kifagyasztottuk a gázkromatográfiás oszlopról való elválódás közben, eltávolítottuk a gázállapotú He-ot és a mintát egy CEC 21-104 tömegspektrométerbe expandáltattuk. A ^{14}C kísérletekben a fajlagos aktivitást mindegyik vegyületre külön mértük egy Nuclear-Chicago Ultrascaler beütésszámlálóval, megfelelő holtidő-korrektcióval. A számláló a mintatartótól egy vékony csillámlemez-ablakkal volt elválasztva és a fajlagos aktivitás értékeket beütés per perc per Torr a mintatartóban egységben fejeztük ki.

A kísérleti eljárás további részletei másutt megtalálhatók [10].

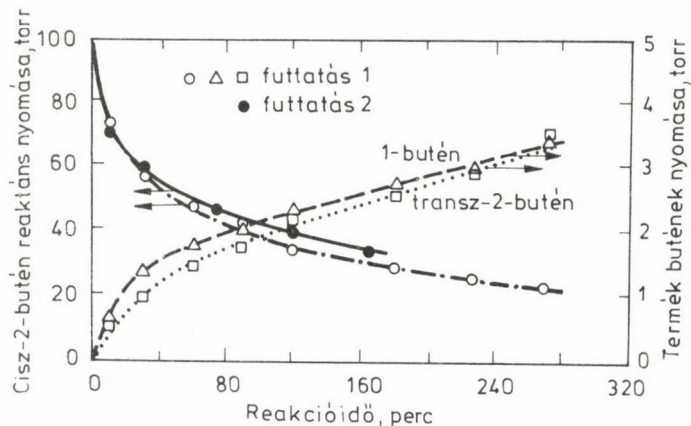
A butadién és az egyes n-bután izomerek izotóppösszetételét minden egyes mintára meghatároztuk. Hightower és Hall [11] és Cares és Hightower [6] módszerét és közelítését használtuk a közelítőleges izotópeffektus és a csere (vagy H/D kicserélődés) mértékének kiszámítására az izomerizáció és az OXD alatt. Ezeket az eljárásokat használtuk a perdeuterált transz-2-butén reaktánsban jelen lévő kis mennyiségű d_7 adatainak korrekciójára. A számított izotópeffektusokat könnyű és nehéz frakciók szerint átlagoltuk; nem kíséreltük meg kiszámítani minden egyes d_1 spéciesz reakciójára a reakciósebességeket.

Eredmények

Általános viselkedés

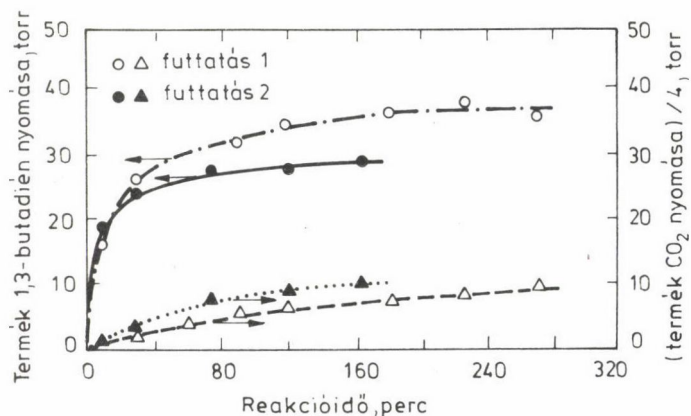
Számos kísérletet végeztünk a cirkulációs reaktorban a gázösszetétel, a hőmérséklet és a katalizátor súlyának változásaira való kinetikai érzékenység vizsgálatára. Az eredmény erősen függött a katalizátor előkezelésétől, emellett a butadién képződés szelektivitása csökkent a katalizátorminta öregedésével az egymás utáni futtatások során.

Az 1. és 2. ábra a 0,5-g friss katalizátormintán két egymás utáni futtatás alkalmával kapott eredményeket hasonlítja össze. Mindegyik esetben 360°C volt a reakcióhőmérséklet és a kiindulási reakcióelegy 100 Torr cisz-2-butént és 100 Torr oxigént (az OXD-hez szükséges sztöchiometriai mennyiség kétszeresét) tartalmazott. Mielőtt a futtatásokhoz készített $\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8$ eleggyel érintkezett volna, a katalizátort 1 órán át előkezeltük O_2 -ben cirkuláltatva 150 Torr nyomáson és 525°C -on, majd ugyanazon a hőmérsékleten evakuáltuk 1,5 órán át és lehűtöttük a reakció hőmérsékletére. Míg a széndioxid-képződés gyorsabb volt (és így az O_2 fogyás is) a használt katalizátoron, a butadién keletkezése jelentősen lassabb volt a 2. futtatás során. Ez azt jelenti, hogy a második futtatásnál a butadién szelektivitás lecsökkent. Amint az az 1. ábrán látható, a n-butén izomerizáció sebessége egészen kicsi volt.



1. ábra. Cisz-2-butén reaktáns eltűnése és más butén izomerek keletkezése az OXD során 0,5 g MgFe_2O_4 katalizátoron 360 °C-on. Friss katalizátoron két egymás utáni futtatást végeztünk, közöttük oxigénes előkezeléssel

Miután a n-butének több mint 70%-a eltűnt az 1. reakcióban, a maradék cisz-2-butén reaktáns kevesebb mint 25%-a izomerizálódott. Továbbá, a kettőskötés migráció (1-butén képződés) és a cisz-transz rotáció (transz-2-butén képződés) sebessége összemérhető volt annak ellenére, hogy a termodinamikai egyensúly a transz izomer keletkezését három az egyhez arányban előnyben részesíti az 1-butén izomerhez képest. A lassú izomerizáció folytatódott azu-



2. ábra. 1,3-butadién és CO_2 képződése OXD során cisz-2-buténből 0,5 g MgFe_2O_4 katalizátoron 360 °C-on. Friss katalizátoron két egymás utáni futtatást végeztünk, közöttük oxigénes előkezeléssel

tán is, hogy az OXD és a teljes oxidáció lényegileg leállt, amikor az O_2 parciális nyomása egészen alacsony lett.

300 és 400 $^{\circ}C$ -on végzett hasonló kísérletek ezekkel összehasonlítható eredményeket adtak. A szelektivitás csökkenése gyorsabb volt magasabb hőmérsékleteken és adott hőmérsékleten gyorsabban csökkent, ha megnöveltük a butén/oxigén arányt.

Reakciórendek

A reakciórendeket azokból a kísérletsorozatokból becsültük, amelyeket ugyanazon a hőmérsékleten végeztünk, mint ahol a kiindulási parciális nyomásokat és reakcióidőket változtattuk egy konstans aktivitás-szintre öregített katalizátor mintán; az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. Egy adott reakcióidőnél a n-butén konverzió független volt az O_2 parciális nyomástól (ami mindig nagy feleslegben volt, az O_2 konverzió mindig kisebb volt, mint 5%) 400–800 Torr között; ez az oxigénre nulladrendet jelez. A szelektivitást szintén nem érintették a kiindulási O_2 nyomás változásai, ami a teljes égési reakcióra is nulladrendet jelent. A kis olefinkoncentrációknál jelent-

1. táblázat

OXD reakciórendjének meghatározása és cisz-2-butén teljes elégetése

$MgFe_2O_4$ katalizátoron 300 $^{\circ}C$ -on^a

| Kiindulási oxigén: cisz-2-butén (torr:torr) | Butén konverziók (%) | Reak- cióidő (perc) | 1,3-butadién parciális nyomása (torr) | Szén-dioxid parciális nyomása (torr) |
|---|----------------------------|---------------------------|---|--|
| 400:20 | 32,1 | 15 | 2,6 | 2,0 |
| 800:20 | 33,3 | 15 | 2,6 | 2,1 |
| 600:20 | 54,3 | 30 | 6,7 | 6,2 |
| 800:20 | 54,6 | 30 | 6,7 | 5,8 |
| 600:20 | 53,8 | 30 | 7,0 | 6,0 |
| 800:20 | 56,4 | 30 | 6,8 | 5,6 |

^aCirkulációs rendszer, katalizátortömeg = 0,500 g. Kezdeti előkezelés: 1 óra 520 $^{\circ}C$ 150 torr O_2 , majd 1 óra evakuálás 520 $^{\circ}C$ -on.

kező analitikai érzékenységi korlátok és a nagy olefinnyomás mellett előforduló katalizátor mérgezési problémák miatt nehéz megbízható adatokat kapni különböző olefin parciális nyomásoknál. Mindamellet, a 15 perctől 30 percig beálló konverziónövekedés ($32,7\% \pm 0,6$; $54,8\% \pm 1,5$) pontosan annyi, amennyi a butén parciális nyomásától való lineáris függés alapján várható lenne, bár, ha a buténrend kisebb lenne elsőrendűnél, akkor ezt az eredményt a butadién termék inhibíciója magyarázná [12]. E lehetőség figyelembevétele nélkül úgy tűnik, hogy a reakció közelítőleg nulladrendű oxigénre és valószínűleg elsőrendűhez közel álló buténre. Ki kell emelnünk, hogy ha az oxigén parciális nyomása igen alacsony, a sebesség nyomásfüggővé válhat, hiszen az 1. ábrán bemutatott adatok azt jelzik, hogy az OXD igen lassúvá válik, mielőtt az összes O_2 elfogyott volna.

Előkezelés hatása

A 2. táblázat összefoglalja egy sorozat 350°C -on cirkulációs rendszerben végzett kísérlet adatait, minden esetben 100 Torr cisz-2-butént és 50 Torr O_2 -t tartalmazó sztöchiometriai eleggyel. Végig ugyanazt a katalizátort mintát használtuk (0,250 g), és a kísérleteket a felsorolt sorrendben végeztük. Az első oszlop leírja a katalizátor előkezelését az egyes futtatások előtt. Az előkezelések után a katalizátort 10^{-5} Torr-ig szívattuk le és a reakció hőmérsékletére állítottuk be. A butén konverziókat, szelektivitásokat és 1,3-butadién kitermelést 30 perc reakcióidő után határoztuk meg. A szelektivitást a következőképp definiáljuk:

$$\text{szelektivitás} = \frac{P_{\text{butadién}}}{P_{\text{butadién}} + \frac{1}{4} P_{\text{CO}_2}}, \quad (1)$$

a kitermelés pedig egyszerűen a szelektivitás és a konverzióhányad terméke. Mind az aktivitás (konverzió százaléka), mind a butadién szelektivitás friss katalizátoron mutatta a legnagyobb értéket. Ezeket az értékeket még a viszonylag szigorú előkezelések, mint hosszadalmas hevítés oxigénben 530°C -on sem tudták visszaállítani. Meg kell mondanunk, hogy volt arra utalás, hogy a túl erős O_2 kezelés ténylegesen destruktív hatással lehet a teljesítményre. Ezt azzal erősítettük meg, hogy a katalizátort 1 órán át kezeltük (az 1. táblázatban megadott friss katalizátorra vonatkozó 15 perc helyett) 530°C -on 150 Torr oxigénben; 30 perc reakcióidő után a konverzió 19,6% volt és

2. táblázat

Előkezelés hatása a MgFe_2O_4 teljesítőképességére
cisz-2-butén OXD során 350°C -on^a

| Előkezelési körülmények | Összkonverzió (%) | Szelektivitás (%) | Butadién kitermelés (%) |
|---|-------------------|-------------------|-------------------------|
| Szűz katalizátor | | | |
| 150 torr, O_2 , 530 $^\circ\text{C}$, 15 min | 24,2 | 92,4 | 22,4 |
| Előkezelés nélkül | 22,3 | 78,4 | 17,5 |
| Előkezelés nélkül | 22,4 | 74,3 | 16,7 |
| 150 torr O_2 , 530 $^\circ\text{C}$, 1 óra | 18,0 | 83,8 | 15,1 |
| 150 torr O_2 , 530 $^\circ\text{C}$, 1 óra | 19,1 | 81,4 | 15,5 |
| 150 torr O_2 , 530 $^\circ\text{C}$, 2 óra | 18,8 | 79,3 | 14,4 |
| 150 torr O_2 , 350 $^\circ\text{C}$, 1 óra | 21,1 | 74,0 | 15,6 |
| 150 torr O_2 , 530 $^\circ\text{C}$, 1 óra | 19,3 | 77,8 | 15,0 |
| 150 torr O_2 , 530 $^\circ\text{C}$, 12 óra | 13,5 | 82,8 | 11,1 |

^aCirkulációs rendszer, katalizátortömeg = 0,250 g. Kezdeti elegy: 100 torr cisz-2-butén, 50 torr oxigén. Reakcióidő 30 perc.

a szelektivitás 91%. Mindkét érték kisebb, mint a 2. táblázatban megadott, első futáskor kapott adatok.

Deutérium-jelzéses kísérletek

A hidrogénatomok intermolekuláris cseréjének és kinetikus izotópeffektus tesztelésére 300, 350 és 400 $^\circ\text{C}$ -on végeztünk kísérleteket perdeuterált és deuterálatlan transz-2-butén elegyekkel és sztöchiometriaian parciális O_2 nyomásokkal, azaz, $\text{C}_4\text{H}_8 : \text{C}_4\text{D}_8 : \text{O}_2 = 50 : 50 : 50$ Torr mellett. A 3. táblázat tartalmazza a 300 $^\circ\text{C}$ -os futtatás mindegyik reaktánsának és termék szénhidrogénjének izotópösszetételét. Az OXD reakció lényegileg teljes volt néhány órán belül (a CO_2 és H_2O képződés miatt a gázállapotú O_2 eltűnése következtében),

3. táblázat

$C_4H_8 : C_4D_8 : O_2$ reakció termékeinek izotópelemzése
 $MgFe_2O_4$ katalizátoron 300 °C-on^a

| Komponens | Mólszázalék | | | | | | | | |
|------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | d_0 | d_1 | d_2 | d_3 | d_4 | d_5 | d_6 | d_7 | d_8 |
| Transz-2-buten (reaktáns) | 53,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 6,9 | 39,6 |
| Transz-2-buten | 45,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 7,2 | 47,5 |
| 1-buten | 69,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 6,0 | 24,2 |
| Cisz-2-buten | 60,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 6,5 | 32,9 |
| 1,3-butadién | 74,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,4 | 22,9 | — | — |

Binominális eloszlás kezdeti H : D = 1 : 1 aránynál

| | | | | | | | | | |
|----------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|
| Butének | 0,39 | 3,12 | 10,95 | 21,9 | 27,4 | 21,9 | 10,95 | 3,12 | 0,39 |
| Butadién | 1,56 | 9,37 | 23,45 | 31,25 | 23,45 | 9,37 | 1,56 | — | — |

^aCirkulációs rendszer, katalizátortömeg = 0,250 g. Előkezelés: 1 óra 520 °C 150 torr O_2 , majd 2 óra evakuálás 520 °C-on.

de az elegyet tovább cirkuláltattuk a 0,25 g katalizátorminta felett, hogy a butén izomerizációja is előrehaladjon olyan mértékben, hogy a termék izomerek pontos izotópanalízise lehetővé váljon. Az adatokból világos, hogy lényegileg nem fordult elő intermolekuláris H/D csere sem az OXD, sem a n-buten izomerizációs reakciók alatt. A gyors csere az utolsó két sorban bemutatott egységnyi H/D arányra kiszámított binomiális eloszláshoz hasonló statisztikai izotópeloszlást eredményezett volna. Egy ilyen, d_4 -nél maximumot mutató eloszlás (4 D atomot tartalmazó spécieszek) helyett buténekre (és d_3 butadiénre) a megfigyelt eloszlások az összes szénhidrogénre mentesek voltak közbülső deuterált termékektől.

A 3. táblázat adatai azt is mutatják, hogy mind az OXD, mind az izomerizációs reakcióknál van kinetikai izotópeffektus. A könnyű súlyú ($d_0 - \frac{1}{2}d_4$) és a nehéz ($\frac{1}{2}d_4 - d_8$) molekulák aránya csökkent a reagálatlan transz-2-butenben (a kezdeti 1,15-ről 0,81-re), míg az összes termék nagyobb könnyű/nehez arányt mutatott, mint a reaktáns. Mindkét tény arra utal, hogy a könnyű

4. táblázat

Izotópeffektusok transz-2-butén-d₀,d₈ OXD és izomerizáció során O₂-ben,
MgFe₂O₄ katalizátoron

| Reakció- hőmérséklet (°C) | 1,3-butadién | | 1-butén | | cisz-2-butén | |
|---------------------------------|-----------------|------------------------|---------|-----------|--------------|-----------|
| | IE ^a | cser. at. ^b | IE | cser. at. | IE | cser. at. |
| 300 | 3,9 | 0 | 2,4 | 0,02 | 1,6 | 0,01 |
| 350 | 2,9 | 0 | 2,3 | 0,02 | — | — |
| 400 | 2,6 | 0 | 1,8 | 0,03 | 1,3 | 0,01 |

^aIE a (2) egyenlet alapján számítva.

^bA cser. at. az OXD vagy izomerizációs reakciók folyamán molekulánként intermolekulárisan kicserélődött H vagy D atomok számát jelenti.

molekulák gyorsabban reagáltak, mint a nehéz molekulák. Hasonló eredményeket kaptunk 350 és 400 °C-on. Szinte egyáltalán nem volt intermolekuláris kicserélődés és viszonylag nagy kinetikus izotópeffektust kaptunk mindegyik hőmérsékleten. A 4. táblázat összefoglalja több elemzés átlagából kapott adatokat mindegyik hőmérsékletre, az "izotópeffektust", azaz a k_H/k_D arányt Cares és Hightower [6] egyenlete alapján számítottuk, például izomerizációra:

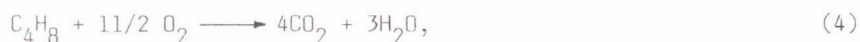
$$IE_{izom} = \frac{\left(\sum_{i=0}^3 N_{ip} + \frac{1}{2} N_{4p} \right) / \left(\sum_{i=5}^8 N_{ip} + \frac{1}{2} N_{4p} \right)}{\left(\sum_{i=0}^3 N_{ir} + \frac{1}{2} N_{4r} \right) / \left(\sum_{i=5}^8 N_{ir} + \frac{1}{2} N_{4r} \right)}, \quad (2)$$

ahol N_{ip} egy i D atomot tartalmazó izomer termék móltörtje és N_{ir} az i D atomot tartalmazó maradék reaktáns móltörtje. Hasonló kifejezést lehet felírni az OXD reakcióra, csak itt a termékben hat H vagy D atom van nyolc helyett. Megjegyezzük, hogy a 4. táblázatban az izotópeffektusok csökkennek a reakció hőmérsékletének növekedésével és mindegyik hőmérsékleten a butadiénnek (OXD terméke) van a legmagasabb IE értéke, ezt követi az 1-butén (ket-töskötés migráció terméke) és a cisz-2-butén (cisz-transz rotáció terméke). A H/D csere majdnem teljes hiánya arra utal, hogy mindegyik reakció intramo-

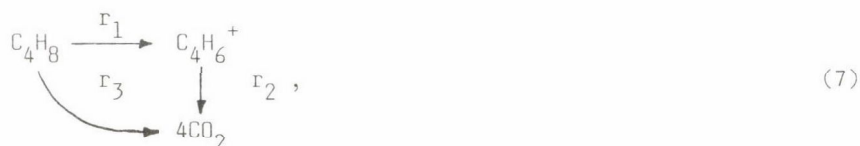
lekuláris utakon játszódik le, amihez csak egy butén molekulára van szükség, de mindegyik reakció C-H kötésszakadást foglal magában valamilyen fokig a sebességmeghatározó lépésben.

^{14}C -jelzéses kísérletek

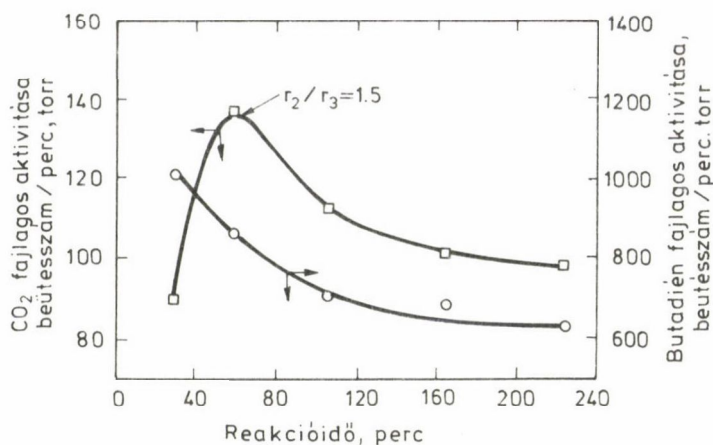
Annak eldöntésére, hogy a CO_2 butadiénen mint intermediéren keresztül keletkezik-e vagy közvetlenül a n-buténból, a kísérletekben ^{14}C -jelzett butadiént használtunk nyomokban transz-2-butén (100 torr) és O_2 (50 torr) elegyében. A reakciókat a cirkulációs reaktorban végeztük és periodikusan aliquot mennyiségeket szeparáltunk gázkromatográfiásan és a komponenseket egyenként radioaktív elemzésnek vetettük alá. Fajlagos aktivitásukat beütésszám per perc per torr nyomás a számlálókamrában egységben fejeztük ki. A kísérletekben tesztelt négy reakció:



Mivel egyik butén izomerben sem jelent meg radioaktivitás, az utolsó reakció nem játszódhatott le mérhető mértékben. Az első három reakció azonban előfordulhatott és sematikusan a következő hálózatra sűrítendő:



ahol a különböző r értékek képviselik az intenzív reakciósebességeket (függetlenül bármely kinetikai feltételezéstől) az egyes reakcióutakra. Ha a kiindulási elegy n-butént és nyomnyi mennyiségben butadiént tartalmaz, a butadién és a CO_2 fajlagos aktivitása ($a_{\text{C}_4\text{H}_6}$ és a_{CO_2}) a reakció előrehaladtával meg fog változni és ezt fel lehet használni a relatív reakciósebességek meghatározására a reakció bármely pillanatában. A butadién fajlagos aktivitása az idővel monoton csökkenni fog, de a CO_2 fajlagos aktivitása maximumon megy keresztül, ha sem r_2 , sem r_3 nem nulla; pontosan ezt figyeltük meg a 3. áb-



3. ábra. CO₂ és butadién fajlagos aktivitása transz-2-butén OXD során ([¹⁴C] butadién nyomokkal) 0,25 g MgFe₂O₄ katalizátoron 350 °C-on

rán. Kimutatták [13], hogy az a_{CO_2} maximuma ezen a ponton a relatív reakciósebességekkel a következőképp függ össze:

$$r_2/(r_2 + r_3) = 4 \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{C}_4\text{H}_6}} \quad (8)$$

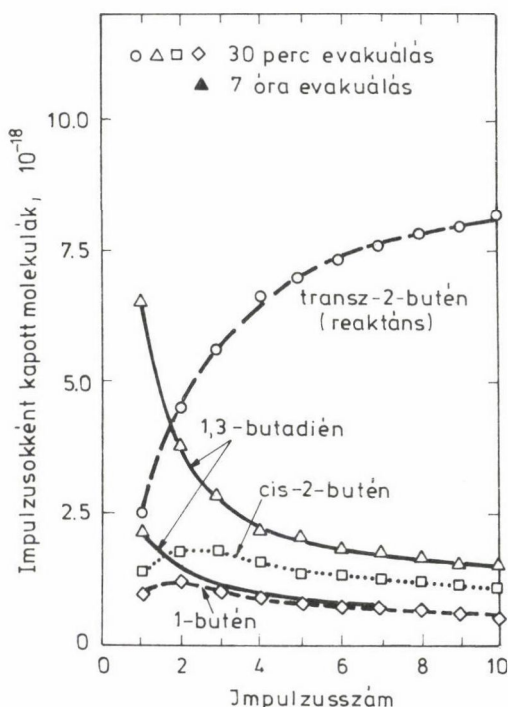
A 3. ábrán bemutatott adatok $r_2/r_3 = 1,5$ arányt adnak. Eszerint a CO₂ mind a butén reaktánsból, mind a butadién termékből keletkezik. A butén mintegy 50%-os konverziója után a két r_2 és r_3 reakció körülbelül ugyanazzal a sebességgel játszódik le. Ha mindkét reakció a szénhidrogén nyomásra elsőrendű lenne (habár ez a feltételezés nem feltétlenül szigorúan érvényes) és ugyanolyan rendű az O₂ koncentrációra nézve, a butadién oxidációs együtthatója körülbelül kétszerese lenne a butén oxidációjának ezen a hőmérsékleten, mivel a szénhidrogének parciális nyomása mintegy 30, illetve 50 Torr, ennyi reakcióidő után (lásd 1. ábra).

OXD mikrokatalitikus reaktorban gázfázisú oxigén nélkül

Az OXD során a leszakadt hidrogénatomok oxigénnel kombinálódva vizet képeznek. Annak tesztelésére, hogy az oxigén az oxigénrácsból vagy közvetlenül a gázfázisú O₂-ből származik, butén impulzusokat adagoltunk egy katalizátor mintára hélium vivőgázban. Butadién keletkezése a rács- (vagy adszorbeált) oxigén részvételére utalna. A 0,5 g katalizátort 350 °C-on termosztáltuk, és

mindegyik impulzus $1,16 \times 10^{19}$ molekula transz-2-butént tartalmazott. Mindegyik kísérletsorozatot friss katalizátormintával végeztük, amit előzőleg 1 órán át 520°C -on kezeltünk 760 Torr áramló oxigénben, majd különböző ideig evakuáltunk 520°C -on, mielőtt He áramba tettük volna.

Az eredményeket a 4. ábrán mutatjuk be, ahol az ordináta az egyes impulzusokból kapott termékmolekulák számát jelenti. Az üres jelek 520°C -on 30 percen át végzett evakuálás után kapott eredményeket jelentenek, a töltött jelek 520°C -on 7 órán végzett evakuálás után kapott butadiént adják. A termékek között egyik esetben sem figyeltünk meg CO_2 -ot. A két futtatás között az egyetlen különbség az evakuálási idő volt. Mivel nem volt jelen gázfázisú O_2 , az OXD-hez szükség volt adszorbeált és/vagy rácsoxigénre. A 30 perces evakuálást követő 10 impulzus folyamán összesen $2,7 \times 10^{19}$ butadién molekula keletkezett. Feltételezve egy oxidfelületet, ahol mindegyik ion 10 \AA^2 helyet foglal el, a felület $3,5 \times 10^{19}$ oxid iont tud tárolni. Eszerint több mint egy



4. ábra. Egymást követő transz-2-butén impulzusokból keletkező termékek $0,5 \text{ g MgFe}_2\text{O}_4$ katalizátoron mikrokatalitikus reaktorban 350°C -on ($1,16 \times 10^{19}$ molekula/impulzus)

fél monotrétég oxigénatom eltávozott a felületről, míg a katalizátort redukálta a butén, és az aktivitás minden egyes egymást követő impulzussal csökkent, ahogy az oxigén fogyott. Mindamellett az aktivitás nem esett le teljesen nullára, hanem ehelyett több további impulzuson át egy alacsony értéken folytatódik, amint az az ábrán látható. Ez arra utalhat, hogy az oxid ionok lassú diffúziója a felületet részlegesen ellátja aktív oxigén részecskékkal. A második futtatásnál alkalmazott szigorúbb evakuálás okozza valószínűleg az alacsonyabb aktivitást, mivel ez valószínűleg eltávolította a felületről az aktív felületi oxigénatomok egy részét.

Az OXD-hez képest a n-butén izomerizációs reakció gyorsabb volt a mikrokatalitikus reaktorban O_2 távollétében, mint a cirkulációs reaktorban O_2 jelenlétében.

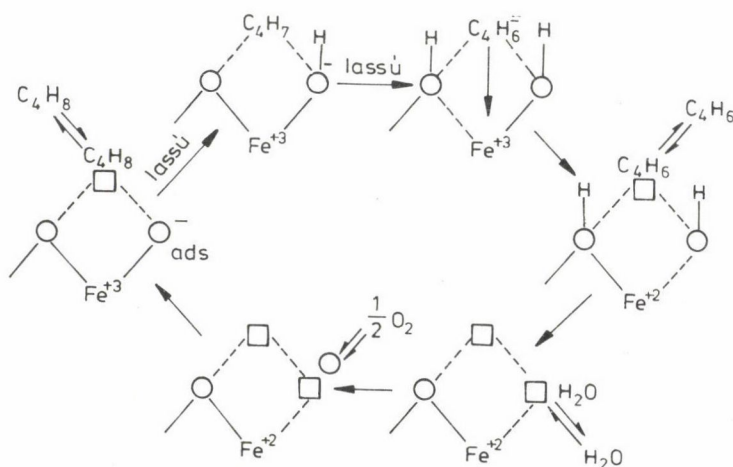
Következtetések

Bár a cirkulációs reaktor nem ideális a reakciórendek meghatározására, azok a kvalitatív megállapításaink, hogy az OXD reakció nulladrendű volt O_2 -re és elsőrendű a butén koncentrációra nézve, egyeznek hasonló katalizátorokra vonatkozó irodalmi adatokkal. Rennard és mtsai [3] kimutatták, hogy az OXD nulladrendű oxigénre ferriteken, de ugyanakkor olefinre is nulladrendet találtak. Az általuk alkalmazott olefinnyomás viszont magasabb volt, mint a mi kísérleteinkben, és ez okozhatja a kétféle megfigyelést. Bi/Mo katalizátoron az OXD reakciót Schuit és munkatársai [14, 15] és Zimin és mások [16] elsőrendűnek találták a butén koncentrációra. Sterrett és McIlvried [12] egy kilenc paraméteres Langmuir–Hinshelwood sebességi egyenletet használtak adataik illesztésére cink–króm–ferrit katalizátoron.

A megfigyelt nulladrendű oxigénfüggést Cares és Hightower [6] kobalt-ferriten végzett elektromos vezetőképesség-mérései is alátámasztották. Amíg még egy kis mennyiségű O_2 volt jelen, a vezetőképesség alacsony volt. Amikor az O_2 teljesen eltűnt, a felületet a szénhidrogén gyorsan redukálta és a vezetőképesség jelentékenyen megnőtt. Az a tény, hogy gázfázisú O_2 távollétében nem keletkezett CO_2 , arra utal, hogy a teljes elégés bizonyos fókig az oxigén koncentrációjától függ, legalábbis kis O_2 nyomásokon. Ugyanakkor nagy O_2 feleslegben (lásd 1. táblázat) a szelektivitás függetlennek mutatkozott az oxigéntől, ami azt jelenti, hogy a teljes elégés, valamint az OXD is nulladrendű kell legyen ilyen körülmények között. A kinetika teljes meghatározásához további munkára van szükség, átáramlásos reaktorban, valamint a reakciótermékek hatásának vizsgálatára a reakciósebességek alakulásában.

A Rennard és Kehl [3] és Massoth és Scarpiello [2] által javasolt mechanizmust az OXD-re ferriteken és Cr-szubsztituált ferriteken kissé módosíthatjuk, hogy megfigyeléseinket magyarázni tudjuk. Az 5. ábrán a butén adszorpció helyét anion vakanciaként posztuláljuk (\square). Az oxigént úgy tekintjük, mint ami egy másik anion vakanciahelyen adszorbeálódott O^- gyök-ion formában, bár Rennard [3] vagy Massoth [2] nem közölt közvetlen bizonyítékot az O^- létezésére. Ennek a feltételezésnek az alátámasztására Rideal [17] értelmezését idézik és azt a tényt, hogy ha az O^- helyett a mechanizmusban rácsbeli O^{2-} venne részt, akkor a vas vegyértékében egy észszerűtlen kétlépéses redukciónak kellene bekövetkeznie. A hidrogén absztrakciót két lépésben lejátszódónak tekintjük. Az első homolitikus és a Fe^{3+} ionhoz és egy OH^- csoporthoz π -kötéssel kapcsolódó C_4H_7 allil fragmentumot eredményez. A második heterolitikus, H^+ kapcsolódik a rács O^{2-} ionhoz és egy $C_4H_6^-Fe^{3+}$ komplexet hagy hátra. Ez a komplex a $Fe^{3+}Fe^{2+}$ ionná való redukciójával és butadién deszorpciójával disszociálódik. A hidroxilcsoportok kombinálódnak víz képződésével és regenerálják a rács O^{2-} ionokat és az explorált aktív centrum, a Fe^{2+} két anion vakanciahellyel asszociálódik. A $Fe^{2+}Fe^{3+}$ -vá való újraoxidációja akkor történik, amikor a gázfázisú oxigén gyorsan O^- -ként adszorbeálódik, és így bezáródik a ciklus.

Ez a mechanizmus önmagában nem igényel feltétlenül semmilyen különleges kinetikát. Az, hogy a reakciórend nulla, első vagy inverz, az adszorpció és a sebességmeghatározó lépések relatív erősségétől függ. Az O_2 adszorpciója



5. ábra. Módosított Rennard–Massoth mechanizmus az OXD-re $MgFe_2O_4$ katalizátoron

elég gyors kell legyen, hogy fenntartsa a lényegileg O^- spécieszekkel borított felületet az O_2 -re vonatkozó nulladrend magyarázatához. Kivéve, ha az olefin parciális nyomása nagy, a felület valószínűleg elszórtan van adszorbeált buténnal borítva, ha a reakció lineáris a butén koncentrációjára nézve. Nem lenne meglepő, ha nagy parciális diolefinnyomás mellett a termék butadién inhibícióját tapasztalnánk, de ezt nem vizsgáltuk elég részletesen. Mások [12] találtak ilyen inhibíciót hasonló katalizátorokon.

Az a megfigyelés, hogy a n-butén izomerizációja gázállapotú O_2 távollétében gyorsabban játszódik le, mint O_2 jelenlétében, megegyezik Rennard és Kehl [3] $ZnCrFeO_4$ katalizátoron kapott eredményeivel. Mivel az ő katalizátoruk H_2 -nel előkezelve ugyanolyan izomerkitermelést adott, mint O_2 -vel előkezelve, arra következtettek, hogy a butén adszorpció lépésének megfordításával végbemenő izomerizációt



kizárhatjuk, mivel az O^-_{adsz} (és valószínűleg a Fe^{3+} is) nagyon kis koncentrációban lenne jelen redukált felületen. Ezért az izomerizáció a butén redukált (Fe^{2+}) helyen történő adszorpciója útján kell végbemenjen, még gázfázisú O_2 jelenlétében is. Egy ilyen helyen csak az első homolitikus hidrogén absztrakció játszódhat le, ha a vas vegyértékét nem kell Fe^{2+} alá redukálni. Hidrogén ismételt hozzáadása ezután teljessé teszi az izomerizációt.

A deutérium eloszlási adatok további betekintést tesznek lehetővé a mechanizmusba. A meglehetősen nagy izotópeffektusok (2 felett 400 ^0C -on) megközelítik azt a maximumot, amit akkor lehetne várni, ha a C-H kötőszakadás teljesen dominálna a sebességmeghatározó lépést. Hasonlóan a C-H kötőszakadás az izomerizációs reakciókban is erősen közrejátszik, még akkor is, ha sem a kettőskötés migráció, sem a cisz-transz rotáció nem eredményezi H és D atomok kicserélődését a molekulák között. Ha izomerizáció során egy H atom leválik a szénhidrogén vázról, ugyanaz az atom kell visszatérjen a molekulához a reakció teljessé tételéhez. A 3. táblázatban az intermedier deuterált termékek hiánya arra utal, hogy mind az adszorbeált H/D spécieszek, mind az adszorbeált szénhidrogén váz immobilis a felületen ezeken a hőmérsékleteken. Ez összhangban van a javasolt mechanizmussal, amihez arra van szükség, hogy mindkét H atom erősen kötődjék hidroxilcsoportokként ugyanazon aktív centrumokon belül. Azt is igényli, hogy mindegyik allil fragmentum csak egyetlen vasatomhoz kapcsolódjék. Ezen a katalizátoron nem mutattunk be közvetlen bizonyítékot a $C_4H_7-Fe^{3+}$ vagy $C_4H_7^-$ komplexek létezésére, bár meglehetősen bizo-

nyítékok szólnak allil fragmentumok más katalizátorokhoz π -kötéssel való kapcsolódására [2, 3, 14, 15, 18–21].

A ^{14}C kísérletekkel megállapítottuk, hogy a CO_2 közvetlenül keletkezik mind buténből, mind a termék butadiénből és hogy ennek a két lépésnek összevethető a reakciósebessége, ha a reaktánsok nyomása összehasonlítható. A szén-dioxid képződés jelentősen megnőtt, ha a katalizátor redukált állapotban volt. Másrészt, gázfázisú oxigén távollétében sem CO , sem CO_2 nem keletkezett. Az izomerizációnál alkalmazott érvelésekre alapozva a CO_2 -vé oxidálódott butén molekulák nagy többsége olyan lehet, amelyik azokon a Fe^{2+} helyeken adszorbeálódik, ahol az OXD nem mehet végbe. Mivel a butadién bármelyik helyen csak deszorbeálódhat vagy CO/CO_2 -vé oxidálódhat, erre nem érvényes ez az érvelés. Nyilvánvaló, hogy az adszorbeált butén vagy butadién gázfázisú oxigénnel vagy a gázfázisból eredő adszorbeált oxigénnel oxidálódhat CO_2 -vé és nem a rácsoxigénnel. Az a tény, hogy a CO_2 képződésre nagy parciális nyomások mellett nulladrendet figyeltünk meg oxigénre, nagymértékben alátámasztja az adszorbeált oxigén forrást a gázfázisú oxigénnel szemben.

Lényeges különbség a MgFe_2O_4 és a Cr-szubsztituált ferritek viselkedése között a szén-dioxid keletkezéséhez vezető lépések. A Cr-szubsztituált ferriteken gázfázisú oxigén távollétében karbondepozit alakult ki a felületen, míg MgFe_2O_4 esetében ezt nem figyeltük meg. Ez a széndepozit vízzel vízgáz reakcióban reagált kis mennyiségű CO_2 keletkezése mellett még gázfázisú oxigén hiányában is [3]. Rennard és Kehl katalizátorán nem fordult elő tömbfázis redukció. Nyilvánvalóan nem játszódik le hasonló folyamat a MgFe_2O_4 -en, mivel itt nem keletkezett számottevő mértékű CO_2 gázfázisú oxigén nélkül. Ez arra utal, hogy a Cr szubsztitúcióval összevetve, azon jelentős tömbfázis redukciójával szembeni ellenállás.

Az OXD folyamán MgFe_2O_4 katalizátoron végbemenő szilárd fázisú változásokkal külön cikkben fogunk foglalkozni.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők hálásak a NASA Materials Research Grant No. NGL-44-006-001, a Gulf Oil Corporation és a Mobil Foundation anyagi támogatásáért. Köszönik a Phillips Petroleum Company által adományozott kutatási tisztaságú szénhidrogén mintákat.

ÖSSZEFOGLALÁS

n-butének MgFe_2O_4 katalizátoron 1,3-butadiénné való oxidatív dehidrogénezésének (OXD) vizsgálatára deutérium és ^{14}C izotópos nyomjelzést alkalmaztunk 300–400 °C hőmérséklettartományban végzett kinetikai kísérletekben. Az OXD reakció közelítőleg nulladrendű O_2 -re nézve, ha a szénhidrogének parciális nyomása viszonylag alacsony. Az OXD még gázállapotú O_2 távollétében is végbemegy oxidált katalizátoron, de a reakció lelassul, ha a felület redukálva van. ^{14}C butadién alkalmazásával megerősítettük, hogy mind a butén, mind a butadién közvetlenül CO_2 -vé és vízzé oxidálódik. Nagy kinetikai izotópeffektusok ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 2$) jelzik, hogy mind az OXD, mind a n-butén izomerizációja C-H kötésszakadást foglal magában a sebességmeghatározó lépésben, de nincs H/D kicserélődés a termék molekulákban, ha a butén reaktáns C_4H_8 és C_4D_8 ekvimoláris elegye. A legtöbb megfigyelést magyarázni lehet egy módosított Rennard–Massoth mechanizmussal, amely oxidációs-redukciós ciklust foglal magában a Fe^{2+} és Fe^{3+} között C_4H_7 , C_4H_6^- és OH specieszekkel a felületen.

SUMMARY

Deuterium and ^{14}C -labeled isotopic tracers were used in kinetic experiments to study the oxidative dehydrogenation (OXD) of n-butenes to 1,3-butadiene over a MgFe_2O_4 catalyst in the temperature range 300–400 °C. The OXD reaction is approximately zero order in O_2 when O_2 is in excess, and it is near first order in butene when the partial pressure of the hydrocarbon is relatively low. OXD occurs even in the absence of gaseous O_2 over an oxidized catalyst, but the reaction becomes quite slow when the surface is reduced. Use of [^{14}C]butadiene confirmed that both butene and butadiene are directly oxidized to CO_2 and water. Large kinetic isotope effects ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 2$) indicate that both OXD and n-butene isomerization involve C-H cleavage in the rate-limiting step, but there is no H/D scrambling in the product molecules when the butene reactant is an equimolar mixture of C_4H_8 and C_4D_8 . Most of the observations can be accounted for by a modified Rennard–Massoth mechanism involving an oxidation-reduction cycle between Fe^{2+} and Fe^{3+} with C_4H_7 , C_4H_6^- , and OH species on the surface.

IRODALOM

1. Bajars, L., Croce, J. L., Gabliks, M., U. S. Patent 3,284,536 issued to Petro-Tex Chemical Corporation, November 8, 1966.
2. Massoth, F. E., Scarpello, D. A., J. Catal. 21, 294 (1971).
3. Rennard, R. J., Kehl, W. L., J. Catal. 21, 282 (1971).
4. Rennard, R. J., Kehl, W. L., U. S. Patent 3,450,788 issued to Gulf Research and Development Company, June 17, 1969.
5. Rennard, R. J., Kehl, W. L., U. S. Patent 3,450,787 issued to Gulf Research and Development Company, June 17, 1969.

6. Cares, W. R., Hightower, J. W., J. Catal. 23, 193 (1971).
7. Cares, W. R., Hightower, J. W., J. Catal., in press.
8. Larson, J. G., Hightower, J. W., Hall, W. K., J. org. Chem. 21, 1225 (1966).
9. Galeski, J. B., Hightower, J. W., Canad. J. Chem. Eng. 48, 151 (1970).
10. Gibson, M. A., Ph.D. Dissertation, Rice University, Houston, Tex., 1972.
11. Hightower, J. W., Hall, W. K., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 63, 122 (1967).
12. Sterrett, J. S., McIlvried, H. G., Ind. Eng. Chem. process Des. Develop. 13, 54 (1974).
13. Boudart, M., "Kinetics of Chemical Processes", p. 213. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1968.
14. Keizer, K., Batist, Ph. A., Schuit, G. C. A., J. Catal. 15, 256 (1969).
15. Batist, Ph. A., Prette, H. J., Schuit, G. C. A., J. Catal. 15, 267 (1969).
16. Zimin, R. A., Gagarin, S. G., Berman, A. D., Yanovskii, M. I., Kinet. Katal. 9, 117 (1968).
17. Rideal, E. K., "Concepts in Catalysis", Academic Press, London, 1968.
18. Hart, P. J., Friedli, H. R., J. Chem. Soc. (London), D11, 621 (1970).
19. Margolis, L. Ya., J. Catal. 21, 93 (1971).
20. Adams, C. R., in "Proc. Int. Congr. Catal. 3rd, Amsterdam", p. 243. 1965.
21. Sachtler, W. M. H., DeBoer, N. H., in "Proc. Int. Congr. Catal. 3rd, Amsterdam", p. 252. 1965.

Forditotta: Zimmer Helga

Olasz—magyar elektrokémiai kollokvium előadásai*

**FÉMEK EGYMÁS MELLETTI MEGHATÁROZÁSA VÁLTÓÁRAMÚ ANÓDOS
VISSZAOLDÁSOS VOLTAMETRIÁVAL**

C. LOCATELLI

(Laboratorio di Chimica Analitica, Istituto Chimico dell' Università
di Ferrara,
Via L. Borsari 46, 44100 Ferrara, Italy)

Az utóbbi években az anódos visszaoldásos voltametria elterjedt fémnyomok meghatározásában. Különböző típusú stacionárius és nem stacionárius elektródokat alkalmaztak a módszer kivitelezéséhez, amelyek mindegyike rendelkezik bizonyos előnyökkel és hátrányokkal [1].

A stacionárius elektródok között leggyakrabban az álló higanycsepp elektródot (HMDE) [2--4] és a higanyfilm elektródot (MFE) [5--7] használják. Ezek igen érzékeny mérést tesznek lehetővé, de reprodukálhatóságuk viszonylag rossz.

Nem stacionárius elektródok közül 60--80 s [8], illetve 18 perc [9] csepegési idejű csepegő higanyelektródot is használtak visszaoldásos voltametriában. Mindkét elektród csepegési ideje azonban a leggyakrabban szükséges 3-5 perces elő-elektrolízis időtartamától jelentősen eltér. Ezért a hosszú élettartamú ülő higanycsepp elektródot (LLSDME: Long Lasting Sessile Drop Mercury Electrode [10--11]) alkalmaztuk az anódos visszaoldásos voltametriás mérésekhez, amelynek a csepegési ideje 240--300 s. Az elektród tulajdonságait összehasonlítottuk a függő higanycsepp elektródéival [12] és ismertettük gyakorlati alkalmazásának egy példáját növényi anyagok cink, kadmium, réz és ólom tartalmának meghatározására alapharmonikus váltóáramú anódos visszaoldásos voltametriával [13].

Jelen munkánkban kis féllépcsőpotenciál különbséggel leváló fémionok egymás melletti meghatározásáról kívánunk beszámolni. Az anódos visszaoldásakor az alapharmonikus és második harmonikus váltóáramú komponenseket mértük és összehasonlítottuk a két módszer elválasztóképességét.

*Érkeztek 1987. november 18-án.

1. táblázat

A vizsgált ionok féllépcsőpotenciálja*

| | |
|--|------------------------------|
| $\text{Pb}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb (Hg)}$ | $E_{1/2} = -0,435 \text{ V}$ |
| $\text{Sn}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn (Hg)}$ | $E_{1/2} = -0,470 \text{ V}$ |
| $\text{Tl}^{\text{I}} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl (Hg)}$ | $E_{1/2} = -0,475 \text{ V}$ |
| $\text{In}^{\text{III}} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In (Hg)}$ | $E_{1/2} = -0,597 \text{ V}$ |
| $\text{Cd}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd (Hg)}$ | $E_{1/2} = -0,642 \text{ V}$ |
| $\text{Bi}^{\text{III}} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi (Hg)}$ | $E_{1/2} = -0,090 \text{ V}$ |
| $\text{Sb}^{\text{III}} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb (Hg)}$ | $E_{1/2} = -0,150 \text{ V}$ |

*A potenciálértékek tel. kalomel elektródra vonatkoznak.

A vizsgálatokhoz Pb(II)—Sn(II), Cd(II)—In(III), Tl(I)—Pb(II) és Bi(III)—Sb(III) fémionpárokat választottunk. Az alapelektrolit 1 mól/l HCl volt. A vizsgált ionok féllépcső-potenciáljait az 1. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy az említett fémionpárok féllépcső-potenciál különbsége kb. 50 mV.

Kísérleti rész

A mérésekhez Amel Mod 471 többfunkció polarográfot és Amel Mod 291/LF keverőt és Amel Mod 452/T időkapcsolót használtunk.

A háromelektrodos elrendezésű mérőcellában a mérőelektród a hosszúcsepegű ülő higanycsepp elektród (1. ábra), illetve Tacussel Mod ESK 3 függő higanycsepp elektród, a referencia elektród telített kalomel elektród és a segédelektród platinalemes volt. A mérőcellát $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ hőmérsékleten termosztáltuk és tiszta nitrogéngázzal oxigénmentesítettük mérés előtt. Mérés közben a gázt a cella légterén vezettük át.

Az oldatok készítéséhez "Suprapur" minőségű vegyszereket és kétszer desztillált vizet használtunk. A törzsoldatokat BDH gyártmányú, 1000 mg/l fémtartalmú oldatokból készítettük.



1. ábra. Hosszú csepegési idejű ülő higany-csepp elektród

Az anódos visszaoldásos voltametriás vizsgálati paramétereket a 2. táblázatban foglaltuk össze. A vizsgált fémionok voltametriás görbéinek adatait a 3. táblázat tartalmazza. A táblázatból látható, hogy az alapharmonikus félcsúcshélessége ($W_{1/2}$) és a második harmonikus csúcspotenciáljának különbsége ($p - p$) minden esetben megegyezik a reverzibilis elektródreakcióra érvényes $W_{1/2} = \frac{90}{z}$ mV, illetve $p - p = 68/z$ mV értékkel (z az elektródreakció elektronátmenetszáma).

Eredmények

Az egyes ionok kalibrációs egyeneseinek egyenleteit és statisztikai paramétereit, valamint az alkalmazott vizsgálati körülmények között elérhető kimutatási határt a 4. táblázatban tüntettük fel.

A kalibrációs egyenesek korrelációs koefficiensei és a kis relatív standard deviációi a módszer pontosságát igazolták.

A második harmonikus váltóáramú voltamogramok esetében a kalibrációs egyenest a negatívabb féllépcsőpotenciálú fémion katódos, a pozitívabb féllépcsőpotenciálú ion anódos csúcsárama alapján számítottuk [14, 15].

2. táblázat

Kísérleti körülmények Pb(II)--Sn(II), Pb(II)--Tl(I), Cd(II)--In(III) és Bi(III)--Sb(III)
egymás melletti meghatározásához

| | Sn(II)--Pb(II) | In(III)--Cd(II) | Pb(II)--Tl(I) | Bi(III)--Sb(III) |
|---|----------------|-----------------|---------------|------------------|
| Elektrolízis potenciálja E_d (V/SCE) | -0,700 | -0,800 | -0,700 | -0,350 |
| Elektrolízis időtartama t_e (s) | 180 | 180 | 180 | 180 |
| Várakozási idő t_r (s) | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Potenciálváltozás sebessége dE/dt (mV/s) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Váltófeszültség frekvenciája f (Hz) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Váltófeszültség amplitúdója E (mV) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Fáziseltolás \emptyset alapharmonikus (fok) | 270 + 89 | 0 + 0 | 270 + 82 | 270 + 86 |
| Fáziseltolás \emptyset második harmonikus (fok) | 270 + 64 | 270 + 64 | 270 + 68 | 270 + 69 |
| Keverési sebesség u (min ⁻¹) | 800 | 800 | 800 | 800 |

3. táblázat

A vizsgált fémionok voltametriás paraméterei

| | Sn | Pb | In | Cd | Tl | Bi | Sb |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| E_p alap- harmonikus (V)* | $-0,480 \pm 0,005$ | $-0,445 \pm 0,005$ | $-0,590 \pm 0,005$ | $-0,640 \pm 0,005$ | $-0,480 \pm 0,005$ | $-0,090 \pm 0,005$ | $-0,150 \pm 0,005$ |
| E_r második harmonikus (V) | $-0,480 \pm 0,005$ | $-0,435 \pm 0,005$ | $-0,590 \pm 0,005$ | $-0,645 \pm 0,005$ | $-0,480 \pm 0,005$ | $-0,085 \pm 0,005$ | $-0,150 \pm 0,005$ |
| $W_{1/2}$ (mV) | 48 ± 5 | 48 ± 5 | 35 ± 5 | 45 ± 5 | 90 ± 5 | 27 ± 5 | 30 ± 5 |
| $p - p$ (mV) | 35 ± 5 | 38 ± 5 | 28 ± 5 | 38 ± 5 | 70 ± 5 | 20 ± 5 | 25 ± 5 |

*A potenciálok telített kalomel elektródra vonatkoznak.

E_p : az alapharmonikus váltóáram-maximumnak megfelelő potenciál.

E_r : a második harmonikus váltóáram zérus értékének megfelelő potenciál.

4. ábra

A kalibrációs görbék egyenletei

| | Sn | Pb | In | Cd |
|---|--|---|--|---|
| Alapharmonikus váltóáramú voltametria | $i_p = (1,665 \pm 0,003) \times 10^6 c$ $r = 0,9999$ $s_r \% = 1,0$ D.L. = $1,20 \times 10^{-8}$ | $i_p = (3,77 \pm 0,02) \times 10^6 c$ $r = 0,9999$ $s_r \% = 3,16$ D.L. = $5,30 \times 10^{-9}$ | $i_p = (1,71 \pm 0,024) \times 10^7 c$ $r = 0,9990$ $s_r \% = 2,85$ D.L. = $1,16 \times 10^{-9}$ | $i_p = (2,35 \pm 0,049) \times 10^7 c$ $r = 0,9987$ $s_r \% = 2,19$ D.L. = $8,48 \times 10^{-10}$ |
| Második harmoni- kus váltóáramú voltametria | $i_p = (2,02 \pm 0,019) \times 10^5 c$ $r = 0,9997$ $s_r \% = 2,43$ D.L. = $9, \times 10^{-8}$ | $i_p = (4,68 \pm 0,09) \times 10^5 c$ $r = 0,9989$ $s_r \% = 3,04$ D.L. = $4,26 \times 10^{-8}$ | $i_p = (1,46 \pm 0,01) \times 10^6 c$ $r = 0,9997$ $s_r \% = 2,45$ D.L. = $1,36 \times 10^{-8}$ | $i_p = (1,48 \pm 0,01) \times 10^6 c$ $r = 0,9998$ $s_r \% = 2,34$ D.L. = $1,04 \times 10^{-8}$ |
| Koncentráció- tartomány (c = móll/l) | $0--5 \times 10^{-7}$ | $0--2 \times 10^{-7}$ | $0--2 \times 10^{-7}$ | $0--1 \times 10^{-7}$ |
| | Tl | Bi | Sb | |
| Alapharmonikus váltóáramú voltametria | $i_p = (2,33 \pm 0,02) \times 10^6 c$ $r = 0,9997$ $s_r \% = 1,4$ D.L. = $8,6 \times 10^{-9}$ | $i_p = (3,72 \pm 0,04) \times 10^6 c$ $r = 0,9996$ $s_r \% = 2,0$ D.L. = $5,4 \times 10^{-9}$ | $i_p = (1,91 \pm 0,02) \times 10^6 c$ $r = 0,9993$ $s_r \% = 2,2$ D.L. = $1,0 \times 10^{-9}$ | |
| Második harmoni- kus váltóáramú voltametria | $i_p = (2,49 \pm 0,02) \times 10^5 c$ $r = 0,9993$ $s_r \% = 1,4$ D.L. = $8,0 \times 10^{-8}$ | $i_p = (4,5 \pm 0,07) \times 10^5 c$ $r = 0,9991$ $s_r \% = 3,1$ D.L. = $4,4 \times 10^{-8}$ | $i_p = (2,33 \pm 0,03) \times 10^5 c$ $r = 0,9993$ $s_r \% = 2,3$ | |
| Koncentráció- tartomány (c = móll/l) | $0--3 \times 10^{-7}$ | $0--2 \times 10^{-7}$ | $0--5 \times 10^{-7}$ | |

A kimutatási határt (D.L. móll/l) a IUPAC ajánlásának megfelelően fejeztük ki és az a 99%-os valószínűségi szintnek felel meg. A hibák a 95%-os valószínűségi szintnek felelnek meg.

s_r : relatív standard deviáció, r : regressziós együttható, i_p : maximális áram (μA), c : koncentráció móll/l.

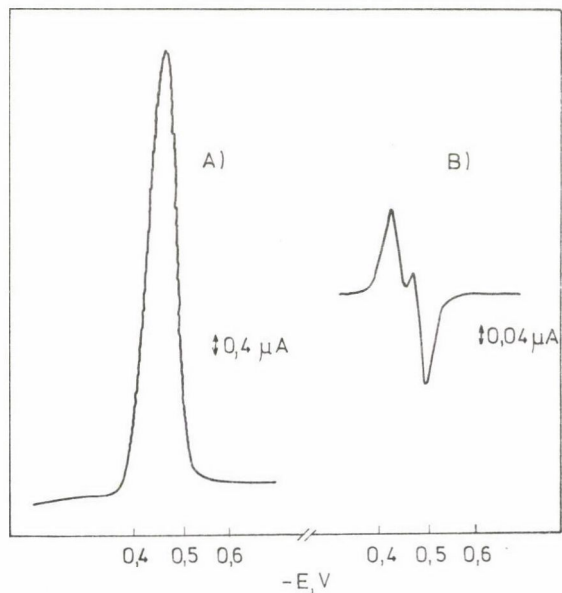
Az egymást átfedő váltóáramú anódos visszaoldósos voltametriás görbék értékelésére csak kvalitatív alkalmazhatók a váltóáramú polarográfiában érvényes megfontolások [14, 15], mert az amalgámoxidáció esetén fellépő váltóáram-potenciál függvényekre nem írhatók fel egyszerű kvantitatív összefüggések még polarográfiásan reverzibilis elektródreakciók esetén sem. A voltamogramok alakját ugyanis ez esetben a potenciálon, a váltófeszültség frekvenciáján és amplitúdóján, valamint a kinetikai paramétereken kívül több más paraméter (pl. a potenciálváltozás sebessége) is befolyásolja [16].

Két ion voltamogramjának átfedése azonos féllépcsőpotenciál-különbség és koncentrációarányok esetén, elsősorban az ionok elektródreakciójának töltésátmenet számától függ. Ha mindkét ion elektronátmenetszáma egyenlő, a zavaró hatás kisebb a nagyobb elektronátmenetszámú ionpárok esetében, mert az áram-potenciál függvények meredeksége nagyobb. Különböző elektronátmenetszámú ionok esetében a kisebb elektronátmenetszámú ion zavaró hatása általában nagyobb, mert az áram-potenciál függvények nagyobb potenciáltartományra terjednek ki. Figyelembe kell azonban venni, hogy a váltóáram alapharmonikusának amplitúdója az elektronátmenetszám négyzetével, a második harmonikusé annak köbével nő. Ez utóbbi tény pedig a nagyobb elektronátmenetszámú ion zavaró hatását növeli. A váltóáram második harmonikus mérése előnyösebb az elválasztás szempontjából, az anódos visszaoldósos módszer esetében is, hasonlóan a váltóáramú polarográfiához [14--15].

Az elmondottakat néhány ionpár oldataiban felvett váltóáramú voltamogramok példáján kívánjuk bemutatni. A 2. ábra az Pb(II)--Sn(II) elegy alapharmonikus (A) és második harmonikus (B) váltóáramú voltametriás görbéjét mutatja 1 mól/l HCl oldatban. A kis féllépcsőpotenciál-különbség miatt az alapharmonikus váltóáramú görbe teljesen egybeolvad, amit a félcsúcsszélesség (70 mV) megnövekedése mutat. A második harmonikus görbén viszont az Pb(II) anódos és az Sn(II) katódos csúcsára jó érzékelhető. Az Pb(II)--Tl(I) elegy voltamogramjait bemutató 3. ábrán, az alapharmonikus görbén (A) a vállképződés mutatja a Tl(I) jelenlétét, a második harmonikus görbén (B) viszont még értékelhető mindkét ion csúcsára.

A 4. ábrán az In(III)--Cd(II) elegy voltamogramjai láthatóak. Ez esetben mind az alapharmonikus (A), mind a második harmonikus (B) váltóáramú görbék elválasztóképessége jobb, mint az előző rendszerben, mert a nagyobb elektronátmenetszámú reakciók zavaró hatása kisebb.

Az Sb(III)--Bi(III) elegy alapharmonikus és második harmonikus voltamogramját az 5. ábrán mutatjuk be. Ez esetben is tapasztalható a zavaró hatás csökkenése nagyobb elektronátmenetszámú reakciók esetén [14, 15].



2. ábra. Pb(II)–Sn(II) rendszer váltóáramú anódos visszaoldásos voltamogramja

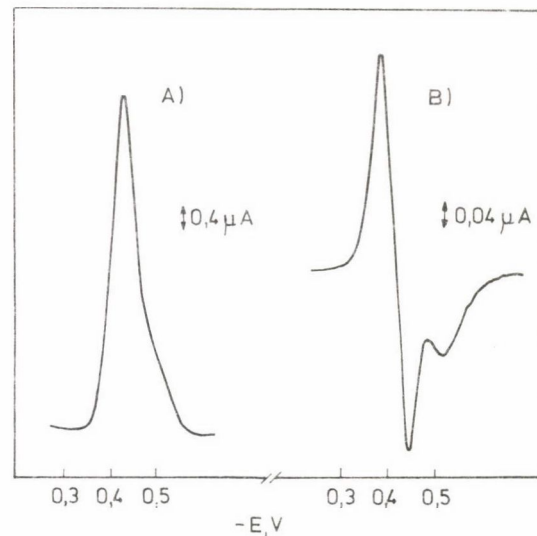
1 mól/l HCl-ben

($c_{\text{Pb}} = 2,99 \times 10^{-7}$ mól/l;

$c_{\text{Sn}} = 7,90 \times 10^{-7}$ mól/l).

A görbe: alapharmonikus, B görbe: második harmonikus.

A potenciál telített kalomel elektródra vonatkozik



3. ábra. Pb(II)–Tl(II) rendszer váltóáramú anódos visszaoldásos voltamogramja

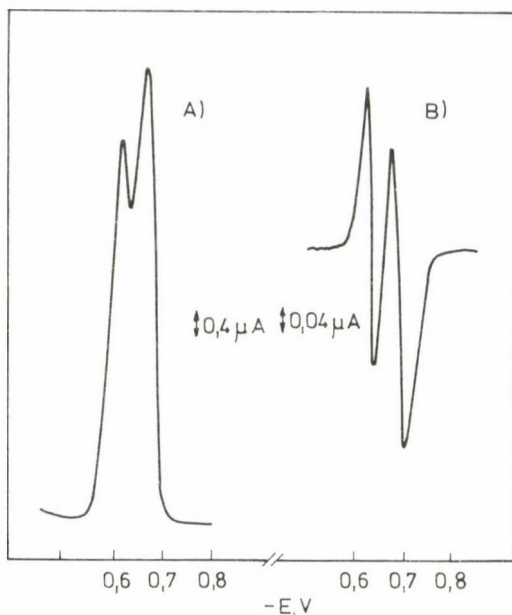
1 mól/l HCl-ben

($c_{\text{Pb}} = 7,11 \times 10^{-7}$ mól/l;

$c_{\text{Tl}} = 4,79 \times 10^{-7}$ mól/l).

A görbe: alapharmonikus, B görbe: második harmonikus.

A potenciál telített kalomel elektródra vonatkozik



4. ábra. In(III)--Cd(II) rendszer váltóáramú anódos visszaoldásos voltamogramja 1 mól/1 HCl-ben

($c_{\text{In}} = 3,49 \times 10^{-7}$ mól/1; $c_{\text{Cd}} = 3,05 \times 10^{-7}$ mól/1).

A görbe: alapharmonikus, B görbe: második harmonikus.

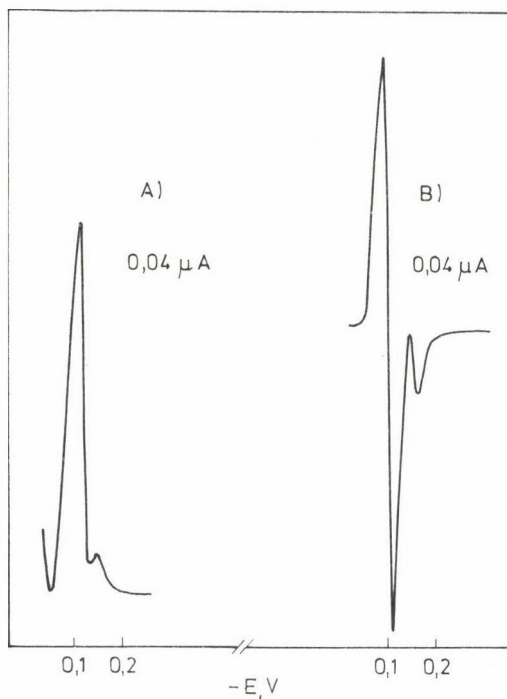
A potenciál telített kalomel elektródra vonatkozik

Az Pb(II)--Sn(II) és a Cd(II)--In(III) fémionpárok egymás melletti meghatározását második harmonikus váltóáramú anódos visszaoldásos voltametriával vizsgáltuk 1 mól/1 HCl alapelektrolitban. Az alapharmonikus áramkomponens ezekben a rendszerekben nem értékelhető.

Az Pb(II)--Sn(II) ionokra vonatkozó regressziós egyenesek adatait az 5. táblázatban tüntettük fel. A monovariáns analízis esetén a zavaró ion jelenlétét nem vettük figyelembe, a bivariáns analízis viszont számításba veszi a zavaró ion hozzájárulását a mért ion csúcsáramához [14].

Figyelemre méltó, hogy a kalibrációs egyenesek meredeksége az utóbbi esetben megegyezik a monovariáns analízis esetén mérttel. A módszer pontossága a relatív standard deviáció (S_r) alapján 2-3% és a relatív hiba (e) 1-2%.

A fenti rendszerben a két ion meghatározása $2:1 \geq c_{\text{Pb}}:c_{\text{Sn}} \geq 1:20$ koncentráció intervallumban lehetséges. Ettől eltérő koncentrációarányok esetén a megfelelő ion standard oldatának hozzáadásával célszerű a koncentrációviszonyokat megváltoztatni és beállítani a fenti koncentráció intervallumba.



5. ábra. Sb(III)--Bi(III) rendszer váltóáramú anódos visszaoldásos voltamogramja 1 mól/l HCl-ben
 $(c_{\text{Bi}} = 6,58 \times 10^{-7} \text{ mól/l}; c_{\text{Sb}} = 1,80 \times 10^{-7} \text{ mól/l})$.
 A görbe: alapharmonikus, B görbe: második harmonikus.
 A potenciál telített kalomel elektródra vonatkozik

Az Pb(II)--Tl(I) egymás melletti meghatározását 1 mól/l HCl alapelektrolitban végeztük. Az előbbi rendszerhez hasonlóan, csak a második harmonikus váltóáramú voltamogramokat lehetett jól értékelni.

A statisztikai számításokat a 6. táblázatban tüntettük fel. A regressziós egyenesek meredeksége -- az előbbi rendszerhez hasonlóan -- gyakorlatilag megegyezik mind a monovariáns, mind a bivariáns analízis esetén.

A két ion egymás melletti meghatározása az 5% hibahatáron belül, a $7 : 1 \geq c_{\text{Pb}} : c_{\text{Tl}} \geq 1 : 36$ koncentráció intervallumban hajtható végre.

Az elméleti megfontolásokkal összhangban [14, 15] az Pb(II) ion meghatározását a Tl(I) ion kevésbé zavarja, mint az Sn(II) ion, és a két elektronátmenetszámú Pb(II) ion nagyobb mértékben zavarja az Sn(II)-ion meghatározását, mint a Tl(I) ionét.

5. táblázat

Sn(II) és Pb(II) egymás melletti meghatározása

| | Sn(II) meghatározása Pb(II) jelenlétében | Pb(II) meghatározása Sn(II) jelenlétében |
|-------------------------|---|--|
| Monovariáns analízis | $i_p = (0,02 \pm 0,03) + (2,05 \pm 0,04) \times 10^5 c$ $r = 0,9996 \quad s_r\% = 2,23 \quad e\% = +1,42$ $D.L. = 9,736 \times 10^{-8}$ | $i_p = (0,001 \pm 0,002) + (4,65 \pm 0,01) \times 10^5 c$ $r = 0,9991 \quad s_r\% = 1,78 \quad e\% = 0,78$ $D.L. = 4,302 \times 10^{-8}$ |
| Bivariáns analízis | $i_p = -0,00045 + (2,052 \pm 0,08) \times 10^5 c_{Sn} +$ $+ (6 \pm 15) \times 10^2 c_{Pb}$ $r = 0,9997 \quad s_r\% = 1,48 \quad e\% = 1,34$ $D.L. = 9,746 \times 10^{-8}$ | $i_p = -0,00027 + (4,65 \pm 0,09) \times 10^5 c_{Pb} +$ $+ (3,6 \pm 5,0) \times 10^2 c_{Sn}$ $r = 0,9999 \quad s_r\% = 1,90 \quad e\% = -0,73$ $D.L. = 4,298 \times 10^{-8}$ |

A kimutatási határt (D.L. mól/l) a IUPAC ajánlásának megfelelően fejeztük ki és az a 99%-os valószínűségi szintnek felel meg.

A hibák a 95%-os valószínűségi szintnek felelnek meg.

s_r : relatív standard deviáció, r : regressziós koefficiens, i_p : maximális áram (μA), c : koncentráció mól/l.

6. táblázat

Pb(III) és Tl(I) egymás melletti meghatározása

| | Pb(II) meghatározása Tl(I) jelenlétében | Tl(I) meghatározása Pb(II) jelenlétében |
|-------------------------|---|--|
| Monovariáns analízis | $i_p = (0,005 \pm 0,006) + (3,45 \pm 0,09) \times 10^5 c$ $r = 0,9995 \quad s_r\% = 2,86 \quad e\% = 1,71$ $D.L. = 5,80 \times 10^{-8}$ | $i_p = (-0,004 \pm 0,005) + 2,53 \pm 0,02) \times 10^5 c$ $r = 0,9993 \quad s_r\% = 2,32 \quad e\% = +1,61$ $D.L. = 7,9 \times 10^{-8}$ |
| Bivariáns analízis | $i_p = 4,44 \times 10^{-4} + (3,40 \pm 0,02) \times 10^5 c_{Pb} +$ $+ (2,5 \pm 1,9) \times 10^2 c_{Tl}$ $r = 0,9991 \quad s_r\% = 1,30 \quad e\% = -3,13$ $D.L. = 5,88 \times 10^{-8}$ | $i_p = -6,84 \times 10^{-4} + (2,55 \pm 0,02) \times 10^5 c_{Tl} +$ $+ (0,9 \pm 0,8) \times 10^3 c_{Pb}$ $r = 0,9994 \quad s_r\% = 3,34 \quad e\% = +2,41$ $D.L. = 7,88 \times 10^{-8}$ |

A kimutatási határt (D.L. mól/l) a IUPAC ajánlásának megfelelően fejeztük ki és az a 99%-os valószínűségi szintnek felel meg.

A hibák a 95%-os valószínűségi szintnek felelnek meg.

s_r : relatív standard deviáció, r : regressziós koefficiens, i_p : maximális áram (μA), c : koncentráció mól/l.

7. táblázat

In(III) és Cd(II) egymás melletti meghatározása

| | In(III) meghatározása Cd(II) jelenlétében | Cd(II) meghatározása In(III) jelenlétében |
|--------------|--|--|
| Monovariáns* | $i_p = (1,473 \pm 0,004) \times 10^6 c$ | $i_p = (1,50 \pm 0,005) \times 10^6 c$ |
| analízis | $r = 0,9999 \quad s_r\% = 1,38 \quad e\% = +0,62$ $D.L. = 1,357 \times 10^{-8}$ | $r = 0,9999 \quad s_r\% = 1,44 \quad e\% = +1,21$ $D.L. = 1,231 \times 10^{-8}$ |
| Bivariáns | $i_p = -0,0004 + (1,473 \pm 0,003) \times 10^6 c_{In} +$ $+ (7,3 \pm 2,3) \times 10^3 c_{Cd}$ | $i_p = 0,0002 + (1,506 \pm 0,003) \times 10^6 c_{Cd} +$ $+ (2,1 \pm 3,66) \times 10^3 c_{In}$ |
| analízis | $r = 0,9999 \quad s_r\% = 1,72 \quad e\% = 0,62$ $D.L. = 1,358 \times 10^{-8}$ | $r = 0,9999 \quad s_r\% = 1,78 \quad e\% = 1,49$ $D.L. = 1,228 \times 10^{-8}$ |

A kimutatási határt (D.L. mól/l) a IUPAC ajánlásának megfelelően fejeztük ki és az a 99%-os valószínűségi szintnek felel meg.

A hibák a 95%-os valószínűségi szintnek felelnek meg.

s_r : relatív standard deviáció, r : regressziós koeficiens, i_p : maximális áram (μA), c : koncentráció mól/l.

8 táblázat

Bi(III) és Sb(III) egymás melletti meghatározása

| | Bi(III) meghatározása Sb(III) jelenlétében | Sb(III) meghatározása Bi(III) jelenlétében |
|-------------------------|--|--|
| Monovariáns analízis | $i_p = (0,002 \pm 0,003) + (4,41 \pm 0,03) \times 10^5 c$ $r = 0,9990 \quad s_r\% = 1,56 \quad e\% = -2,22$ $D.L. = 4,53 \times 10^{-8}$ | $i_p = (-0,004 \pm 0,005) + (2,31 \pm 0,05) \times 10^5 c$ $r = 0,9994 \quad s_r\% = 1,38 \quad e\% = -0,86$ $D.L. = 8,67 \times 10^{-8}$ |
| Bivariáns analízis | $i_p = -1,41 \times 10^{-3} + (4,38 \pm 0,04) \times 10^5 c_{Bi} +$ $\quad + (1,1 \pm 0,6) \times 10^3 c_{Sb}$ $r = 0,9992 \quad s_r\% = 1,66 \quad e\% = -2,88$ $D.L. = 4,56 \times 10^{-8}$ | $i_p = -5,88 \times 10^{-4} + (2,25 \pm 0,05) \times 10^5 c_{Sb} +$ $\quad + (2,3 \pm 0,5) \times 10^2 c_{Bi}$ $r = 0,9997 \quad s_r\% = 1,39 \quad e\% = -3,43$ $D.L. = 8,86 \times 10^{-8}$ |

A kimutatási határt (D.L. mol/l) a IUPAC ajánlásának megfelelően fejeztük ki és az a 99%-os valószínűségi szintnek felel meg.

A hibák a 95%-os valószínűségi szintnek felelnek meg.

s_r : relatív standard deviáció, r : regressziós együttható, i_p : maximális áram (μA), c : koncentráció mol/l.

Az In(III)--Cd(II) rendszerre vonatkozó regressziós számítások adatait a 7. táblázatban foglaltuk össze. Az Pb(II)--Sn(II) rendszer adataihoz főzött megjegyzések ebben az esetben is érvényesek.

Az In(III) és Cd(II) meghatározása $15 : 1 \geq c_{In} : c_{Cd} \geq 1 : 15$ arányban lehetséges ebben a rendszerben.

Az Sb(III)--Bi(III) elegyek elemzési adatainak statisztikai értékelését a 8. táblázatban mutatjuk be. Az Sb(III) és Bi(III) egymás melletti meghatározása második harmonikus váltóáramú anódos visszaoldással a $45 : 1 \geq c_{Sb} : c_{Bi} \geq 1 : 35$ koncentrációarány intervallumban lehetséges az 5% hibahatáron belül.

Az utóbbi két rendszert összehasonlítva megállapítható -- az elméleti megfontolásokkal összhangban [14, 15] --, hogy a háromértékű ionok zavaró hatása kisebb, mint a kétértékűeké.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerző az alapharmonikus és második harmonikus váltóáramú anódos visszaoldásos voltametrias meghatározások elválasztóképességét tanulmányozta hosszú csepegési idejű ülő higanycsepp elektródon (LLSDE) 50 mV körüli fél-lépcsőpotenciál különbséggel reagáló Pb(II)--Tl(I), Sn(II)--Pb(II), Cd(II)--In(III) és Bi(III)--Sb(III) rendszer esetében. Második harmonikus váltóáramú voltametrias értékeléssel az Pb(II) és Sn(II) $2 : 1 \geq c_{Pb} : c_{Sn} \geq 1 : 20$ az Pb(II) és Tl(I) $7 : 1 \geq c_{Pb} : c_{Tl} \geq 1 : 36$, az In(III) és Cd(II) $15 : 1 \geq c_{In} : c_{Cd} \geq 1 : 15$, és az Sb(III) és Bi(III) $45 : 1 \geq c_{Sb} : c_{Bi} \geq 1 : 35$ koncentrációtartományok esetén még egymás mellett kimutatható. Az alapharmonikus váltóáramú voltametria elválasztóképessége lényegesen kisebb.

SUMMARY

The selectivity of fundamental harmonic and second harmonic a. c. anodic stripping voltammetry was studied in the case of Sn(II)--Pb(II), Pb(II)--Tl(I), Cd(II)--In(III) and Sb(III)--Bi(III) systems reduced at the mercury electrode with a half-wave potential difference of about 50 mV using a long lasting sessile mercury drop electrode (LLSDE). Second harmonic a. c. voltammetric detection permitted the simultaneous determination of Sn(II) and Pb(II), Pb(II) and Tl(I), of In(III) and Cd(II) as well as Sb(III) and Bi(III) in the concentration ranges $2 : 1 \geq c_{Pb} : c_{Sn} \geq 1 : 20$, $7 : 1 \geq c_{Pb} : c_{Tl} \geq 1 : 36$, $15 : 1 \geq c_{In} : c_{Cd} \geq 1 : 15$ and $45 : 1 \geq c_{Sb} : c_{Bi} \geq 1 : 35$ respectively.

Fundamental harmonic a. c. voltammetry exhibited a much lower selectivity.

1. F. Vydra, K. Stulik, E. Julakova: "Electrochemical Stripping Analysis", Ellis Horwood Limited Publisher, England (1976).
2. W. Kemula, E. Rakowska, Z. Kublik: J. Electroanal. Chem., 1, 205 (1960).
3. W. Kemula, Z. Kublik: Advan. Anal. Chem. Instr., 2, 123 (1963).
4. J. D. Smith, J. D. Redmond: J. Electroanal. Chem., 33, 169 (1971).
5. T. M. Florence: J. Electroanal. Chem., 35, 237 (1972).
6. W. Lund, M. Salberg: Anal. Chim. Acta, 76, 131 (1975).
7. G. E. Batley, T. M. Florence: J. Electroanal. Chem., 55, 23 (1974).
8. P. Chamard, G. Macchi: Ann. Chim., 68, 1 (1978).
9. N. Velghe, A. Clays: J. Electroanal. Chem., 35, 229 (1972).
10. R. Andruzzi, A. Trazza: Talanta, 28, 839 (1981).
11. R. Andruzzi, A. Trazza, G. Marrosu: Talanta, 29, 751 (1982).
12. C. Locatelli, F. Fagioli, C. Bigli, I. Garai: Magyar Kémiai Folyóirat, 90, 432 (1984).
13. C. Locatelli, F. Fagioli, C. Bigli, S. Landi, I. Garai: Magyar Kémiai Folyóirat, 90, 448 (1984).
14. F. Fagioli, I. Garai, J. Dévay: Annali di Chimica, 64, 633 (1974).
15. F. Fagioli, F. Dondi, I. Garai: Hung. Sci. Inst., 56, 11 (1983).
16. A. M. Bond, J. O'Hollaran, I. Ruzic, D. E. Smith: Anal. Chem., 50, 216 (1978).

KORRÓZIÓS INHIBITOROKKAL KAPCSOLATOS KUTATÁSOK A FERRARAI EGYETEM
A. DACCÓ KORRÓZIÓS KUTATÓKÖZPONTJÁBAN

G. TRABANELLI

(Centro di Studi sulla Corrosione "Aldo Dacco", Università di Ferrara,
Istituto Chimico, 44100 Ferrara, Via L. Borsari 46, Italia)

A Ferrarai Egyetem A. Daccó Korróziós Kutatóközpontjának a korróziós inhibitorok kutatása terén végzett tevékenységéről kívánok beszámolni. Ebbe a munkába Fabrizio Zucchi, Giancarlo Brunoro, Alessandro Frignani, Massimo Zucchini és Cecilia Monticelli munkatársaim kapcsolódtak be.

A szerves korróziós inhibitor vegyületek tanulmányozását prof. Leo Cavallaro kezdeményezte a Ferrarai Egyetemen az 50-es években. Abban a szerencsében volt részem, hogy prof. Cavallaro munkatársaként dolgozhattam ezen a tanszéken 1951-től 1963-ig. Ebben az időszakban a ferrarai intézet a pácinhibitorok működését tanulmányozta a savas oldatban korrodeálódó vasfelületen adszorbeált szerves inhibitor mennyiségének közvetlen mérésével és kidolgozta ezeknek az inhibitoroknak a hidrogén túlfeszültség növelésén alapuló hatásmechanizmusát.

Később a potenciodynamikus polarizációs görbék felvétele lehetővé tette a molekuláris, ill. ionos formában ható inhibitorok megkülönböztetését [1].

Az elmúlt 20 évben a következő főbb kérdéseket tanulmányoztuk:

-- A vas, saválló acél és nikkelt inhibitorainak hatásmechanizmusa savas közegekben [2].

-- Pácoláskor és savas tisztításkor alkalmazott inhibitorok vizsgálata [3].

-- Érzékenyített ausztenites saválló acél kristályközi korróziójának inhibíciója [4].

-- Ausztenites saválló acél feszültség korróziójának inhibíciója különböző közegekben [5].

-- Réz és rézötvözetek korróziójának inhibíciója vizes közegekben [6].

-- Réz és rézötvözetek korróziójának inhibíciója előzetes filmképzéssel [7].

-- Galvánkorrózió inhibíciója tengervízben [8].

-- Gázfázisú korróziós inhibitorok hatásmechanizmusa [9].

Kezdetben elsősorban a különböző szerves vegyület csoportok szerkezete és az inhibitor hatékonysága közötti összefüggést vizsgáltuk. Igazoltuk, hogy az inhibitor molekula heteroatomjainak elektronsűrűsége jelentős szerepet tölt be az adszorpcióban, továbbá a szénlánc hossza és oldalláncai befolyásolják az inhibíciót és a sztérikus gátlást. Bizonyos vegyületek esetében (pl. szulfoxidok) másodlagos inhibíciós hatást tapasztaltunk. Felismertük egyes anionok, mint pl. Cl^- vagy Br^- előadszorpciójának szerepét a kvaternér ionok inhibitív hatásának fokozásában.

Ezeknek a megfontolásoknak igazolására szulfoxidok, szulfidok, merkaptánok, tiokarbamid származékok, nitrilek, aminok és piridinium ionok inhibitor hatását vizsgáltuk vason, savas közegben különböző elektrokémiai, radiokémiai és spektroszkópiai módszerekkel.

Tanulmányoztuk a vas korróziójának növekedését bizonyos szerves adalékok jelenlétében és a hidrogén ridegedés fokozódását egyes inhibitorok hatására. A vas korróziósebessége gyakran nő savas közegben, ha az inhibitor koncentrációja kicsiny. A szerves inhibitorok ezen káros hatásának okait a következőképpen osztályozhatjuk:

- a) Az inhibitor bomlástermékei fokozzák a korróziót;
- b) az elektrokémiai korróziós részreakciók preferenciális útján történik stimuláció;
- c) az inhibitorok részt vesznek a fémoldódás folyamatában.

A hidrogén-behatolásra figyelmet kell fordítani a savas pác- és fémtisztító-fürdőkben használt szerves inhibitorok esetében is. $=\text{C}=\text{S}$ és $=\text{C}-\text{SH}$ csoportokat tartalmazó vegyületek igen hatásosan gátolják a vas és acél korrózióját savas közegben, de elősegítik a hidrogén behatolását a fémbe és ezáltal a hidrogén ridegedését. Feltételezhetjük, hogy ezek a vegyületek (pl. tiokarbamid származékok, merkaptánok) részlegesen redukálódnak a fém katódos pontjain és hidrogénszulfid képződik, amely a hidrogén-behatolást gyorsítja.

Hatékonyak mint korróziós inhibitorok és a hidrogén-behatolást is lassítják azok a szerves vegyületek, amelyeknek bomlástermékei között nincs kénhidrogén vagy egyéb olyan vegyület, amely fokozza a hidrogén-behatolást, mint pl. szulfoxidok, szulfidok, anionok, aldehidek és nitrilek.

A vizsgált inhibitorok többsége jó hatásfokkal véd általános korrózió ellen, de kevésbé ismert a helyi korróziós károsodásra gyakorolt befolyásuk. A kémiai üzemekben végzett felmérések azt mutatták, hogy a károk 70%-át fe-

szültséghorrózió, lyukkorrózió és erózió okozza, az általános korrózió csak a károk 30%-át idézi elő.

Ez indokolta, hogy a lokalizált korrózió különböző fajtainak inhibíciójára fordítsuk figyelmünket. Vizsgáltuk az érzékenyített ausztenites saválló acél kristályközi korrózióját. Hőerőművek gőzgenerátorainak AISI 304 hőcserélő csövei hosszú ideig tartó használat alatt érzékenyítetté válnak és ezt követően a forró, híg kénsavval történő kémiai tisztításakor kristályközi korróziós károsodás tapasztalható. Ezért vizsgáltuk, hogy milyen típusú szerves inhibitorok alkalmasak ennek a károsodásnak a megakadályozására. A szerves inhibitor vegyületek kiválasztásakor figyelembe vettük egyrészt a vas anyagok savas közegben történő korróziójának inhibíciójánál szerzett tapasztalatokat, másrészt az adszorpció-képességgel összefüggő szerkezeti megfontolásokat. Kénsav és szulfámsav oldatokban végzett kísérletek azt mutatták, hogy az érzékenyített saválló acél kristályközi korrózióját olyan szerves vegyületek gátolták, amelyek legalább egy szabad elektronpárt tartalmazó kénatommal rendelkeztek, ellenben más szerves vegyületek, mint pl. acetilén-származékok, nitrogén-tartalmú vegyületek és néhány kereskedelmi inhibitor a kristályközi korróziót nem gátolta, habár a nem érzékenyített acél általános korrózióját jelentősen csökkentette. Igazoltuk, hogy a kéntartalmú vegyületek inhibitor hatását nem bomlástermékek (pl. -SH) okozták.

A vizsgált vegyületek hatásmechanizmusát mind az érzékenyített, mind a nem érzékenyített saválló acélból készült elektródok polarizációs görbéi alapján tanulmányoztuk. A kristályközi korróziót hatékonyan gátló adalékok jelenlétében az érzékenyítés hatása nem észlelhető, azaz a két elektród-fajta polarizációs görbéi igen kis áramsűrűségnél egybeesnek. A kéntartalmú vegyületek inhibitor-hatását a bomlatlan adalék-molekula és az acélfelület kölcsönhatásának tulajdonítjuk. Kéntartalmú inhibitort tartalmazó kénsavas közegben végzett korróziós kísérlet után elektronmikroszkóppal vizsgáltuk az érzékenyített acélminták felületét és megállapítottuk, hogy a kén egyenletesen oszlik el a felületen, azaz a szemcsehatárokon nem volt nagyobb a kén-koncentráció. Az egyenletesen adszorbeált szerves inhibitor film lecsökkentheti a mátrix és a szemcsehatárok korróziósebessége közötti különbséget és ellensúlyozza az érzékenyítés hatását. Ha feltételezzük, hogy az érzékenyítés és a krómelszegényedés következtében a szemcsehatárokon lokálemek keletkeznek, Parkins értelmezése szerint, az inhibitorok a lokálemek működésére gyakorolt befolyásuk mértékétől függően hatékonyak.

A nitrogéntartalmú vegyületeket rendszerint sósavas oldatban használják. Ez esetben pedig a halogenid ionok adszorpciója a fém felületén biztosítja a

szerves adalék hatását. Ezt a jelenséget több esetben észleltük a vas anyagok savas közegben történő korróziójának inhibíciója esetében.

A feszültség-korrózió inhibíciója az egyik főkérdése a kutatóknak, mert mind újabb és újabb fém--környezet kombinációkkal találkozunk, amelyeknél feszültségkorrózió lép fel. A feszültség-korróziós repedés bekövetkezését különböző mechanizmusok alapján magyarázhatjuk és így a különböző körülmények között ható inhibitorok működését is többféleképpen értelmezhetjük.

AISI 304 saválló acél feszültség-korrózióját forró $MgCl_2$ oldatban tanulmányoztuk. Vizsgáltuk különböző szerves adalékok hatását a törésig eltelt időre, a potenciál időbeli változására és a polarizációs görbére. 1-decila-min, piperidin, N-decil-3-hidroxi-piridinium bromid és más nitrogéntartalmú vegyületek jelentősen megnövelték az AISI 304 huzalok elszakadásáig eltelt időt az említett közegben.

A polarizációs görbék alapján megállapítható, hogy a feszültség-korrózió ellen hatásosan védő adalék a fémoldódás anódos folyamatát gátolja. Ezek az eredmények és a potenciál-idő függvények alakja arra utalnak, hogy a szerves inhibitor adszorpciója lassítja a felületi film képződését a feszültség alatt és megakadályozza a repedés mélyülését -- még akkor is, ha már képződött felületi film --, mert az anódos folyamatot a klorid ionnal szembeni kompetitív adszorpció útján gátolja. Ezt a feltevést megkarcolt elektródokkal végzett kísérletek is alátámasztják. Ugyanis a kezdeti felületi állapot visszaalakulása mindig rövidebb ideig tart inhibitort tartalmazó oldatokban, mint tiszta $MgCl_2$ oldatban, azonos potenciál tartományban.

Tanulmányoztuk néhány szerves vegyület befolyását ausztenites acél feszültség-korróziójára kloridion szennyezést tartalmazó kénsav oldatban és híg sósavban, szobahőmérsékleten. Jó eredményeket kaptunk benzonitril, 2-merkaptó-benzimidazol, ill. tiokarbamid származékokkal az agresszív közeg minőségétől függően. A potenciál-idő függvények, a polarizációs görbék és a karcolt elektróddal végzett mérések alátámasztották azt a feltevést, hogy az ausztenites acél feszültség-korróziója az ötvözet aktív állapotában lép fel klorid tartalmú savas közegben és függ az adszorbeált kloridionok jelenlététől. A feszültség hatására a fémfelület egy része aktívabb állapotba kerül és igen kis felületen következik be károsodás, amely repedés keletkezéséhez vezet. Következésképpen csak azok a szerves vegyületek képesek megakadályozni a repedés keletkezését, amelyek gyorsan adszorbeálódnak a mechanikus hatásnak alávetett felületen és gátolják az anódos fémoldódás folyamatát.

Újabbban az ún. kis sebességgel növekvő feszültség módszerét (Slow Strain Rate Technique) alkalmaztuk, hogy ellenőrizzük az U alakban meghajlított

mintákkal kapott eredményeket. Ezt az eljárást fémek feszültség-korrózióra való hajlamának vizsgálatára alkalmazták különböző agresszív közegekben, mivel ez a mérés megbízhatóbb és gyorsabb, mint a többi kísérleti módszer. Ezzel a módszerrel -- ha megfelelően választjuk a feszültségfokozás sebességét -- tetszés szerint változtathatjuk a repedés morfológiáját.

Előkísérletek alapján megállapítottuk, hogy a lassan növekvő feszültség mérésekor a feszültségnövelés legmegfelelőbb sebessége $1,10^{-6} \text{ s}^{-1}$, és hogy az 1 mól/l HCl koncentráció környezetében lép fel leginkább a feszültség-korrózió. A fenti kísérleti körülmények között terhelés-nyúlási görbéket vettünk fel különböző szerves adalékot tartalmazó 1 mól/ l HCl oldatban.

A szerves vegyület inhibítív hatását a transzkrisztallin repedés eltűnése alapján értékeltük. Ezzel egyidejűleg a szakítószilárdság (Ultimate Tensile Strength) és a törési határ (Failure Elongation) is megnövekedett az inhibítort nem tartalmazó oldatban mért értékhez viszonyítva. A vizsgált vegyületek közül csak fenil-tiokarbamid, 2-merkaptó-benzimidazol és 2-merkaptó-benzotiazol gátolta a repedés keletkezését. Néhány adalék, mint pl. benzonitril, piridin és elsősorban benztotriazol megnövelték a szakítószilárdságot és a törési határt, de nem gátolták a transzkrisztallin repedést. A többi vizsgált adalék (acetilén-származékok, decilamin, piridinium ion stb.) hatása a nyúlás-terhelés görbékre elhanyagolható volt.

Vizsgáltuk továbbá, hogy a feszültség-korróziós folyamat inkubációs periódusát hatásosan növelő adalékok hatékonyak-e olyan mintákon, amelyeken már előzőleg keletkezett repedés. Ebből a célból saválló acél mintadarabokat 1 mól/l HCl-ben, 8%-os nyúlásnak megfelelő feszültségnek vetettünk alá, ez esetben már transzkrisztallin repedés jelentkezett. Alapos, forróvízes mosás után a minták egy részét levegőn, lassan növekvő feszültséggel vizsgáltuk, másik részüket pedig inhibítort tartalmazó 1 mól/l HCl-ben törésig terhel-tük. Ez utóbbi esetben nem tapasztaltuk a repedés mélyülését és nagy szakítószilárdság és törési határ értéket észleltünk.

A lassan növekvő feszültséggel kapott eredmények alátámasztották az U-alakban hajlított mintákkal végzett hosszú időtartamú kísérletek adatait. A különböző módszerekkel kapott eredmények igazolják az inhibitorok hatásmechanizmusára vonatkozó hipotézisünket.

Ebben az összefoglalóban nem térhettünk ki részletesen valamennyi kutatási munkára, amelyet a Ferrarai Egyetemen végeztünk a korróziós inhibitorok területén. Így pl. tanulmányoztuk a passzivitással és annak hatásával kapcsolatos egyes kérdéseket, vizsgáltuk a felületi oxidációs termékek keletkezését és szerkezetét, a hőkezelés hatását különböző ötvözetek korrózióval

szembeni ellenállóképességére, a kristályközi feszültség-korróziós repedés keletkezését saválló acélon és nagy nikkeltartalmú ötvözeteken politionátok és kéntartalmú vegyületek jelenlétében, valamint fémek és ötvözetek korrózióját ipari körülmények között.

Befejezésül megemlítem, hogy kutatóközpontunk részt vesz országunk régészeti leleteinek konzerválásában.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki a C.N.R.-nek (Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma) a fenti kutatómunkához nyújtott anyagi támogatásért.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerző ismerteti a Ferrarai Egyetem Aldo Daccó Korróziós Kutatóközpontjának húszéves tevékenységét (51 irodalmi hivatkozással).

SUMMARY

The corrosion research activity carried out at the Aldo Daccó Corrosion Study Center of the University of Ferrara during the last twenty years is reviewed (with 51 references).

IRODALOM

1. L. Cavallaro, A. Indelli, G. P. Bolognesi: Gazz. Chim. Ital. (Rome), 83, 540 (1953).
L. Cavallaro, L. Felloni, G. Trabanelli: Comptes Rendus du Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion. Annali univ. Ferrara, Sez. V, N.S., Suppl. n. 3, 111 (1961).
L. Cavallaro, A. Betti, G. Trabanelli, F. Zucchi: Corrosion, 18, 351t (1962).
L. Cavallaro, L. Felloni, G. Trabanelli, F. Pulidori: Electrochim. Acta, 8, 521 (1963).
2. V. Carassiti, G. Trabanelli, F. Zucchi: Comptes Rendus 2ème Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, Annali univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n. 4, 417 (1966).

- V. Carassiti, L. Baldi, G. Trabanelli, F. Zucchi, G. L. Zucchini: Proceedings 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Vol. II, 127 Moscow 1969.
- G. Trabanelli, F. Zucchi, G. L. Zucchini: Corros. et Anticorr., 14, 575 (1966).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, V. Carassiti, G. L. Zucchini: Electrochim. Metall., 2, 463 (1967).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini: Electrochim. Metall., 3, 407 (1968).
- V. Carassiti, G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini: British Corros. J., 4, 212 (1969).
- V. Carassiti, G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini: Werkst. und Korros., 20, 1012 (1969).
- G. Trabanelli, V. Carassiti: in Advances in Corrosion Science and Technology, eds M. G. Fontana, R. W. Staehle, Vol. 1, 147, Plenum Press, New York (1970).
- V. Carassiti, G. Trabanelli, F. Zucchi: Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali Univ. Ferrara, N.S., Ser. V, 121, 525 (1971).
- G. Trabanelli, F. Zucchi: Review on Coating and Corrosion, 1, n. 2, 97 (1972).
- A. Frignani, F. Zucchi, C. Monticelli: British Corros. J., 18, 19 (1983).
- A. Frignani, G. Trabanelli, F. Zucchi, M. Zucchini: Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n. 6, 652 (1975).
3. G. Trabanelli, F. Zucchi, A. Frignani: Proc. 5 SEIC, Annali Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n. 7, 1139 (1980).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, A. Frignani, M. Zucchini, V. Regis, G. Rocchini: Werkst. und Korros., 30, 426 (1979).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, A. Frignani, M. Zucchini, G. Brunoro: Proc. Symposium on Practical Aspects of Corrosion Inhibition, 1, Society of Chemical Industry, London (1980).
- G. Principi, A. Frignani, G. Trabanelli, M. Magrini, F. Zucchi: Materials Chem., 5, 303 (1980).
- A. Frignani, G. Brunoro, M. Zucchini, G. Trabanelli: Proc. I^o Convegno Nazionale ASMI, 311, Pitagora Editrice, Bologna (1983).
4. A. Frignani, F. Zucchi, M. Zucchini, G. Trabanelli: Proc. 8th International Congress on Metallic Corrosion, Vol. II, 1200 Dechema, Frankfurt (1981).
- G. Trabanelli, A. Frignani, F. Zucchi, M. Zucchini: Z. Phys. Chemie, Leipzig, 264, n. 4, 813 (1983).
5. V. Carassiti, G. Trabanelli, F. Zucchi, A. Frignani: Métaux, Paris, 75, 111 (1975).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, A. Frignani, M. Zucchini: Corros. Sci., 18, 87 (1978).
- A. Frignani, F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Zucchini: Ann. Chim. Rome, 68, 15 (1978).

- A. Frignani, F. Zucchi, M. Zucchini, G. Trabanelli: *Corros. Sci.*, 20, 791 (1980).
- G. Trabanelli, A. Frignani, M. Zucchini, F. Zucchi: Preprint Dallas International Conference on Corrosion Inhibition, paper n. 10, NACE, Houston, Texas (1983).
- G. Trabanelli, A. Frignani, M. Zucchini, F. Zucchi: Proc. 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Vol. 2, 230, National Research Council of Canada (1984).
6. G. Trabanelli, P. L. Bonora, G. P. Bolognesi, F. Zucchi: *La Ricerca Scientifica*, CNR Rome, 39, 145 (1969).
- G. Trabanelli, G. P. Bolognesi, F. Zucchi, G. Brunoro: *Corros. Trait. Protect. Fin.*, Paris, 19, n. 8, 439 (1971).
- V. Carassiti, G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Brunoro: *Werkst. und Korros.*, 24, 602 (1973).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Brunoro, G. P. Bolognesi: *Thin Solid Film J.*, 13, 131 (1972).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gilli, G. Brunoro: *La Metall. Ital.*, 65, n. 7/8, 446 (1973).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Brunoro, G. P. Bolognesi: *Annali Univ. Ferrara*, N.S., Sez. V, Vol. III, n. 6, 79 (1973).
- G. Brunoro, F. Zucchi, G. Trabanelli: *Annali Univ. Ferrara*, N.S., Sez. V, Suppl. n. 6, 443 (1975).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Brunoro: *Werkst. und Korros.*, 28, 834 (1977).
- G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Brunoro: *La Metall. Ital.*, 69, n. 12, 493 (1977).
- F. Zucchi, G. Brunoro, M. Zucchini: *Materials Chem.*, 3, 91 (1978).
- G. Brunoro, F. Zucchi, M. Zucchini: *Materials, Chem.*, 5, 135 (1980).
- G. Brunoro, G. Gilli, R. Nagliati: *Surface Technology*, 21, 125 (1984).
- G. Trabanelli, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo: proc. 9th Internat. Congress on Metallic Corrosion, Vol. 4, 34, National Research Council of Canada (1984).
7. G. Brunoro, F. Zucchi, M. Maja, P. Spinelli: Proc. 5 SEIC, *Annali Univ. Ferrara*, N.S., Sez. V, Suppl. n. 7, 977 (1980).
- P. Spinelli, M. Maja, G. Brunoro, G. Trabanelli: *Werkst. und Korros.*, 31, 918 (1980).
- G. Brunoro, P. Spinelli: *Materials Chemistry and Physics*, 8, 337 (1983).
8. G. Brunoro, F. Zucchi, M. Zucchini: *Materials Chem.*, 3, 91 (1978).
- G. Brunoro, F. Zucchi, M. Zucchini: *Materials Chem.*, 5, 135 (1980).
9. V. Carassiti, G. Trabanelli, A. Fiegna: *La Tribune du CEBEDEAU*, n. 288 (1967).
- G. Trabanelli, G. Gilli, A. Fiegna, G. L. Zucchini: *La Tribune du CEBEDEAU*, n. 300 (1968).
- G. Trabanelli, F. Zucchi: *La Metall. Ital.*, 66, 505 (1974).
- G. Trabanelli, F. Zucchi: Proc. of the Corrosion Week '74, Vol. 1, 289 Budapest, OMKDK-TECHNOINFORM (1974).

KORSZERŰ ANALITIKAI MÓDSZEREK NYOMELEMEK ÉS KIS MENNYISÉGŰ
KÖRNYEZETSZENNYEZŐ ANYAGOK MEGHATÁROZÁSÁRA

C. BIGHI

(Laboratorio di Chimica Analitica, Istituto Chimico,
Università di Ferrara, 44100 Ferrara, Via L. Borsari 46. Italia)

A Ferrarai Egyetem Analitikai Kémiai Tanszéke és az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratóriuma közötti tudományos együttműködés keretében korszerű analitikai módszerek vizsgálata folyik, amelyek alkalmasak egyes biológiai, szerves és szervetlen eredetű környezetszennyező anyagok kis koncentrációban történő meghatározására.

Széles körű kutatás tárgya a környezetszennyező toxikus anyagok, mint pl. egyes fémek, növényvédőszer stb. meghatározása és ellenőrzése az ipari üzemek által kibocsátott gázokban, szennyvizekben, a városi csatornarendszerben, a természetes vízhálózatban stb.

A különböző fémeknek a környezetre gyakorolt hatásáról, veszélyességének mértékéről még hiányosak az ismereteink, bár bizonyos intézkedések történtek, pl. a halak megengedhető higanytartalmát rögzítették. Egyes esetekben a toleranciahatárok önkényesek vagy erősen vitathatók. A környezetvédelemmel foglalkozó hatóságok sokszor nem kellő szakszerűséggel állapítják meg a csatornába üríthető toxikus anyagok megengedett mennyiségét. Néha a határok a természetben található szint alatt vannak, vagy nem érik el az analitikai kimutatási határt.

Nyilvánvaló, hogy mindenki egyetért a környezetvédelem elvével, de a probléma irracionális megközelítése nem sokkal jobb a régebben érvényesülő "nem tehetünk semmit" magatartással, sőt az irracionális módszerek gazdasági katasztrófákhoz vezethetnek.

Különböző iparágak és modern mezőgazdasági üzemek kénytelenek bizonyos mennyiségű toxikus anyaggal dolgozni. Meg kell találni annak a módját, hogy ezek az anyagok ne fertőzzék az üzemek környezetét. Megfelelő analitikai

módszereket kell kidolgozni vagy az ismert eljárásokat módosítani, hogy gyors, pontos, érzékeny és specifikus analitikai eljárásokkal rendelkezünk a környezetszennyeződés szintjének ellenőrzésére. Csak így lehet hatékony környezetvédelmi intézkedéseket fogatosítani.

A valóságban előforduló komplex rendszerek vizsgálata rendszerint még a legkorszerűbb, igen érzékeny eljárásokkal sem hajtható végre hatékony elválasztási módszerek nélkül. A kromatográfiás eljárások általában igen jól használhatók a környezetvédelmi analitikában, különösen elválasztási célra.

A Ferrarai Egyetem Analitikai Kémiai Laboratóriumában ezen a téren a következő kromatográfiás kutatásokat végeztük.

A) Szerves környezetszennyező anyagok elegyeinek elemzése a különböző vegyületeknek funkcionális csoportjaik útján történő azonosításával és specifikus derivatizálást követő kromatográfiás elválasztásával.

A kis koncentrációjú fenolok jelenléte érzékenyen jelzi a természetes vizek minőségét, különösen az ivóvizek klórozásával kapcsolatos organoleptikus tulajdonságokat illetően. A fenolszármazékok a klórral reagálnak és a megfelelő klórszármazék keletkezik, mint pl. az o- vagy p-klór-fenol, a 2-4-diklór-fenol, amelyek már 2-5 ppb mennyiségben is organoleptikus hatásúak.

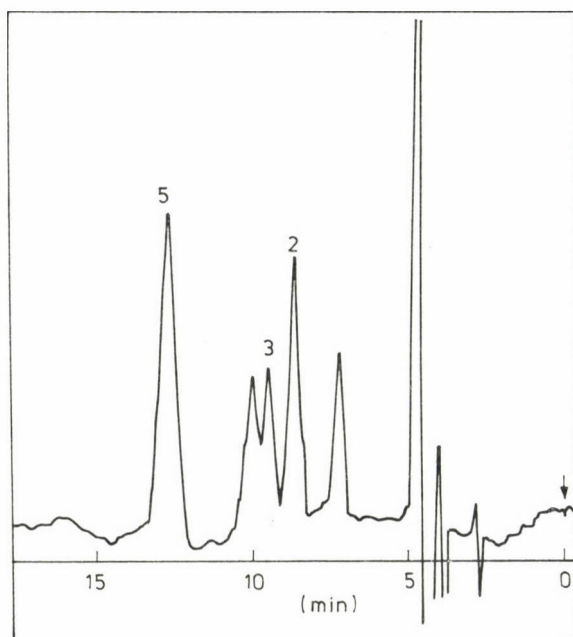
A fenolszármazékok 4-amino-antipirinnel specifikus reakcióba lépnek és az így derivatizált fenol vegyületek Bondapak Phenyl inverz fázison jól szétválaszthatók. Az elemzés igen érzékeny: 2 ng/fenol kimutatási határ érhető el [1, 2] (1., 2. ábra).

A fenolszármazékok és a 4-amino-antipirin reakciójában oxidálószerként alkalmazott kálium-cianoferrátot célszerű volt más oxidálószerrel helyettesíteni. Ugyanis a kálium-cianoferrát alkalmazása esetén a kromatográfiás elválasztás után látható tartományban történik a fotometriás értékelés, mert az UV detektálást a különböző mellékreakciók termékei zavarják. Ha azonban a kálium-cianoferrátot ezüstklorid specifikus oxidálószerrel helyettesítjük, a szokásos UV detektorral felszerelt HPLC készülékkel is elvégezhető az analízis (3. ábra) [3].

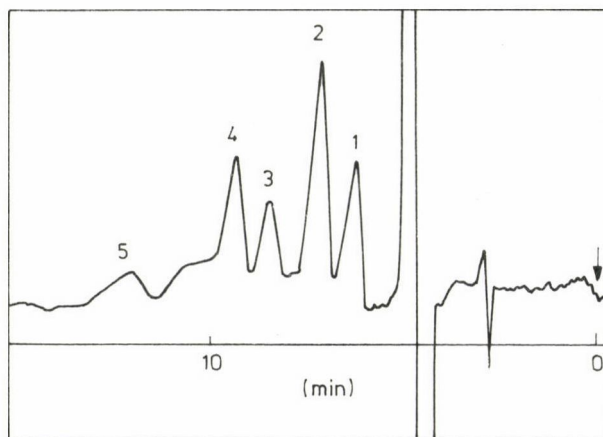
Ezt a módszert alkalmaztuk a mezőgazdaságban használt "Carbaryl" nevű karbamátszármazék elemzésére, amely 1-naftol keletkezése közben bomlik a környezetben (4. ábra) [4].

B) Nyomokban előforduló elemek és vegyületek dúsítása és elemzése.

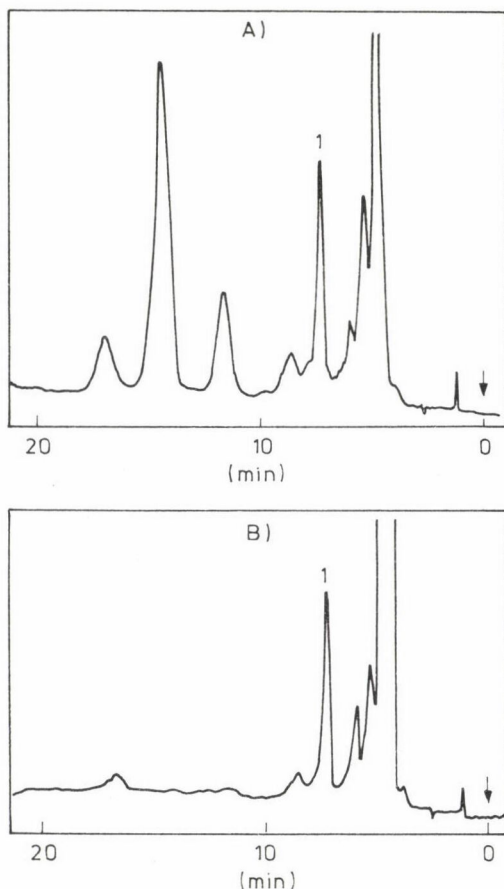
A kromatográfiás meghatározások esetében az analit dúsítása elkerülhetetlen, ha a nyomokban jelenlévő, vizsgálandó vegyület koncentrációja kisebb, mint a detektor érzékenysége. A legelterjedtebb dúsítási módszer napjainkban a porózus szilárd testeken történő adszorpció. A kromatográfiás



1. ábra. Alkilfenol származékok elválasztása inverz fázison. Oszlop: μ -Bondapak Phenyl (300x3,9 mm); mozgófázis: 60% metanol : 40% víz; áramlási sebesség: 1 ml/min; detektor: 0,02 AUFS 480 nm; mintatérfogat: 100 μ l.
1. 3,5-dimetilfenol, 520 ppb; 2. 2,3-dimetilfenol, 110 ppb; 3. 2,5-dimetilfenol, 130 ppb; 4. 2,6-dimetilfenol, 130 ppb; 5. 2,3,6-dimetilfenol, 335 ppb



2. ábra. Klórifenol nyomok meghatározása víz mintákban. Oszlop: μ -Bondapak Phenyl (300x3,9 mm); mozgófázis: 60% metanol : 40% víz; áramlási sebesség: 1 ml/min; detektor: 0,02 AUFS 480 nm; mintatérfogat: 100 μ l.
1. 4-klórifenol, 1,0 ppb; 2. 4-amino-antipirin termék; 3. 2-4-diklórifenol, 1,0 ppb; 4. 3-klórifenol, 1,5 ppb; 5. 2,4,6-triklórifenol, 1,5 ppb



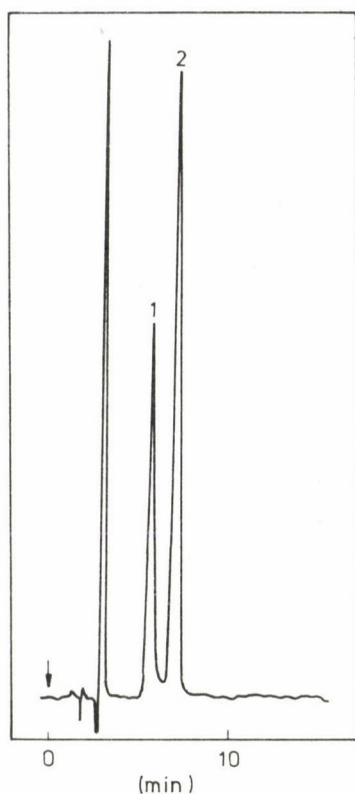
3. ábra. A 4-amino-antipirin reakció melléktermékeinek zavaró hatása fenolok nagynyomású folyadék-kromatográfiás meghatározásában UV detektor (254 nm) alkalmazása esetén.

A) $K_3Fe(CN)_6$; B) $AgCl$.

Oszlop: μ -Bondapak Phenyl; mozgófázis: 60% metanol : 40% víz; áramlási sebesség 1 ml/min; detektor: UV (254 nm, 0,16 a.u.f.s.). 1. fenol, 2 ppm

módszer jól alkalmazható az ilyen adszorbensek vizsgálatára is, mert lehetővé teszi az adszorpciós folyamat kinetikai és termodinamikai paramétereinek egyszerű és gyors meghatározását. Így a kereskedelmi forgalomban beszerezhető néhány aktív szénfajta jellemző tulajdonságait értékeltük gázkromatográfiás vizsgálatokkal. A kromatográfiás eredményeket matematikai statisztikai módszerekkel dolgoztuk fel.

A kromatográfiás csúcs alakjával kapcsolatos matematikai statisztikai vizsgálataink igazolták, hogy a kissé elnyúlt csúcsok pontosan ábrázolhatók



4. ábra. 4-amino-antipirinnel derivatizált 1-naftol kromatográfiás meghatározása.

Oszlop: μ -Bondapak Phenyl; mozgófázis: 65% metanol : 35% víz; áramlási sebesség: 1,5 ml/min; detektor: látható 460 nm, 1,6x0,4 a.u.f.s.

1. fenol, 3,30 ppm

Edgenwirth—Cramer sorokkal. A kísérleti adatok ezzel a módszerrel illeszthetők és így a kromatográfiai csúcs statisztikai és egyéb paramétereit (alapvonal, terület, variancia stb.) megbízhatóan becsülhetjük és ennek alapján a kromatográfiai folyamat fizikai-kémiai állandói pontosan számíthatók [5—9].

Az aktív szenekre vonatkozó gázkromatográfiai adatokat higany-porozimetriás, alacsony hőmérsékletű nitrogén-adszorpció és röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeivel hasonlítottuk össze. A kromatográfiai mérések közvetlenebb és egyértelműbb eredményeket szolgáltatnak, mint az egyéb módszerek.

Az aktív szeken kívül porózus polimereket is vizsgáltunk. Ez utóbbiak kémiai ellenállóképességük miatt dúsítási célokra igen megfelelőek és mintavevő vagy oszloptöltetként is használhatók.

Néhány polimér (Chromosorb 101 és 102, ill. Porapak Q) vizsgálati eredményei azt mutatták, hogy a kromatográfiás adatok extrapolációja felvilágosítást nyújt a dúsításnál várható viselkedésükre. A polimér termikus előkezelése (clean-up) és a levegő nedvességtartalmának változása a polimér minőségétől és az oldott anyag poláros természetétől függően befolyásolják az adszorpciós kapacitást [10, 11].

Ezek az eredmények a termikus kezelés alatt fellépő nagymérvű változásokkal hozhatók összefüggésbe [12]. A polimérek alkalmazhatók mind nagynyomású folyadékkromatográfiai töltetként, mind a vízszennyezők mintavételéhez szükséges csapdák készítéséhez [13].

Az elektroanalitikai és spektroszkópiai módszerekkel kapcsolatos vizsgálataink fém nyomelemek szervetlen, szerves és biológiai mátrixokban történő meghatározására irányultak [14].

Az elektroanalitikai módszerek közül az anódos visszaoldásos voltametria tűnt célravezetőnek. Összehasonlítottuk a szemistacionárius és a stacionárius higanyelektrod tulajdonságait [15] és vizsgáltuk a váltóáramú anódos visszaoldásos voltametriás módszerek elválasztóképességét [16, 17]. Az ezen a téren elért eredményeinket Locatelli részletesen ismertette [18].

Az atomadszorpciós spektrofotometriával kapcsolatos vizsgálataink első sorban a fémek biológiai mátrixokban történő meghatározására vonatkoznak. Új mintaelőkészítési eljárást dolgoztunk ki, melynek során a mintát konc. kénsavval kezeljük és az elszenesített szuszpenziót -- megfelelő hígítás esetén -- közvetlenül vezetjük be a lángba [19]. A módszer alkalmazhatóságát standard minták fém komponenseinek mérésével ellenőriztük. Az eljárást különböző eredetű növényi minták elemzésére alkalmaztuk, amelyet Fagioli részletesen ismertetett [20].

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerző ismerteti a Ferrarai Egyetem Kémiai Intézetének Analitikai Kémiai Tanszékén folytatott környezetvédelmi kutatásokat. Nagynyomású folyadékkromatográfiás eljárást dolgoztak ki fenolszármazékok nyomokban történő kimutatására. Matematikai statisztikai módszerekkel értékelték különböző adszorbensek fizikai-kémiai tulajdonságait. Fém nyomelemeket voltametriás és atomabszorpciós módszerrel határoztak meg biológiai mátrixokban.

SUMMARY

The author outlined the research work related to environmental pollution control carried out in the Laboratory of Analytical Chemistry of the Institute of Chemistry of the University of Ferrara. Phenol derivatives were determined at trace level by HPLC. Mathematical statistical methods were analyzed for the evaluation of physico-chemical parameters of various adsorbents. Trace metals were analyzed by atomabsorption spectrophotometry and voltammetry.

IRODALOM

1. C. Bighi, G. Blo, A. Betti, F. Dondi, S. Coppi: IRSA-Metodi Analitici per le Acque, 3 (3), 50 (1983).
2. G. Blo, F. Dondi, A. Betti, C. Bighi: J. Chromatogr., 257, 69 (1983).
3. G. Blo, F. Dondi, C. Bighi: J. Chromatogr., 295, 231 (1984).
4. M. C. Pietrogrande, G. Blo, C. Bighi: "HPLC Determination of naphthols as 4-aminoantipyrine derivatives: application to carbaryl". The A. J. P. Martin Honorary Symposium, Urbino, May 27--31. (1985).
5. A. Betti, F. Dondi, G. Blo, S. Coppi, G. Cocco, C. Bighi: J. Chromatogr. 259, 433 (1983).
6. F. Dondi, A. Betti, G. Blo, C. Bighi: Anal. Chem., 53, 496 (1981).
7. F. Dondi: Anal. Chem., 54, 473 (1982).
8. F. Dondi, F. Pulidori: J. Chrom., 284, 293 (1984).
9. F. Dondi, M. Remelli: J. Chrom., 315, 67 (1984).
10. S. Coppi, A. Betti, G. Blo, C. Bighi: J. Chromatogr., 267, 91 (1983).
11. A. Betti, S. Coppi, G. Blo, C. Bighi: Annali di Chimica (Roma), 74, 349 (1984).
12. A. Betti, S. Coppi, C. Bighi: "Organic pollutants preconcentration: potential interferences from the use of styrene copolymer adsorbents". The A. J. P. Martin Honorary Symposium, Urbino, May 27--31. (1985).
13. A. Betti: "Impiego di copolimeri dello stirene in colonne per HPLC", VI. Congresso Nazionale di Chimica Analitica, Bari, 24--27 Sept. (1985).
14. C. Locatelli, F. Fagioli, C. Bighi, S. Landi, T. Garai: Annali di Chimica (Roma), 74, 521 (1984).
15. C. Locatelli, F. Fagioli, C. Bighi, T. Garai: Anal. Letters, 17, 623 (1984).
16. C. Locatelli, F. Fagioli, C. Bighi, T. Garai: megjelenés alatt.
17. C. Locatelli, F. Fagioli, T. Garai, C. Bighi: megjelenés alatt.
18. C. Locatelli: Kémiai Közlemények (megjelenés alatt).
19. F. Fagioli, S. Landi, C. Locatelli, C. Bighi: Anal. Letters, 16, 275 (1983).
20. F. Fagioli: Kémiai Közlemények (megjelenés alatt).

AZ ELEKTRONADSORPCIÓ NÉHÁNY ELMÉLETI ÉS GYAKORLATI KÉRDÉSE

F. PULIDORI, G. BORGHESANI, R. PEDRIALI, C. LOCATELLI

(Laboratorio di Chimica Analitica. Istituto Chimico dell' Università di Ferrara, 44100 Ferrara, Via L. Borsari 46. Italia)

Már több év óta tanulmányozzuk laboratóriumunkban különböző vegyületek adszorpcióját higany elektródon egyrészt az elektrokémiai kettősréteg szerkezetének jobb megismerése, másrészt az adszorpciónak a különböző elektród-folyamatokra gyakorolt befolyása miatt.

Hagyományos kísérleti módszerek ezen a területen az elektrokapilláris görbe meghatározása és impedancia híddal végzett differenciális kapacitás mérések [1]. A közelmúltban mérési eljárást dolgoztunk ki, amely az utóbbi módszer érzékenységet növeli [2]. Tanulmányoztuk és jelenleg is vizsgáljuk más jellegű, pl. tenzometriás eljárások alkalmazását, amelyek a polarizált határfelület gyors mérését teszik lehetővé.

Elméleti alapok

Az elektrokapillaritás általános egyenlete:

$$-d\gamma = \sigma \cdot dE + \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i = \sigma \cdot dE + RT \sum_i d \ln a_i, \quad (1)$$

ahol γ a határfelületi feszültség, σ a töltéssűrűség, μ_i és a_i az i -edik komponens kémiai potenciálja és aktivitása.

Az egyenlet alapján meghatározhatjuk a csak egy alapelektrolitot és egy adszorbeálódó szerves komponenst tartalmazó egyszerű rendszerekben a felületi többletet (Γ) az oldatbeli a_o aktivitás függvényében, bármely E elektród potenciálon a Gibbs-összefüggés figyelembevételével:

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_o} \right)_{E, \mu_{el}}; \quad \theta = \frac{-1}{RT \Gamma_3} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_o} \right)_{E, \mu_{el}} \quad (2)$$

(ahol μ_{el} az elektrolit kémiai potenciálja, Γ_s az adszorbeált komponens felületi többlete maximális borítottságnál, $\theta = \Gamma/\Gamma_s$ az elektródfelület borítottsága), ha $\gamma = f(\ln a_0)_E$, μ_{el} ismert.

Ha az elektronadszorpciót állandó σ elektródtöltés esetén kívánjuk leírni és nem állandó E elektródpotenciálon, a (2) egyenlet Parsons [3] szerint a következőképpen alakítható át:

$$\Gamma = (1/RT) \left(\frac{\partial \xi}{\partial \ln a_0} \right) \sigma, \mu_{el}; \quad \theta = -(1/RT\Gamma_s) \left(\frac{\partial \xi}{\partial \ln a_0} \right) \sigma, \mu_{el}, \quad (3)$$

ahol $\xi = \gamma + \sigma E$.

Mivel az (1) egyenlet teljes differenciál és Γ_s konstans, igazolható, hogy

$$\left(\frac{d\sigma}{d\theta} \right) = -RT\Gamma_s \left(\frac{\partial \ln a_0}{\partial E} \right) \theta. \quad (4)$$

A γ határfelületi feszültség és a C differenciális kapacitás között a következő összefüggések érvényesek:

$$\sigma = \int_{E_{\sigma=0}}^E C dE \quad \text{és} \quad \gamma = \gamma_{\sigma=0} + \int_{E_{\sigma=0}}^E \sigma \cdot dE, \quad (5)$$

ahol $E_{\sigma=0}$ és $\gamma_{\sigma=0}$ az elektród nulla töltés potenciálja (p.Z.c.), ill, a felületi feszültség ezen a potenciálon. Ez a két egymástól független megközelítés kitűnő kísérleti lehetőséget biztosít folyékony elektródok határfelületének vizsgálatára. Az E változót sokszor célszerű a racionális potenciál skálán értelmezni: $E_{\phi} = E - E_{\sigma=0}$, vagy a Helmholtz-rétegen fellépő potenciálkülönbséggel kifejezni:

$$\Delta\phi_2^M = E - E_{\sigma=0} - \varphi_2, \quad (6)$$

ahol $\varphi_2 = (RT/F) \{ \ln(\sigma/A) + (\sigma/A)^2 + 1 \}^{\frac{1}{2}}$ és $A = f(\epsilon, C_{el})$, továbbá $\Delta\phi_2^M$ a diffúz kettősrétegen fellépő potenciálkülönbség és ϵ a közeg permittivitása.

A szerves vegyületek kis koncentrációjú oldataiban, ahol feltételezhetően ideális viselkedésűek, a $c_0 = a_0$ közelítés elfogadható és a (2) és (3) egyenletet célszerű alkalmazni, és így lehetővé válik a közeg hatásának vizsgálata a felületi többletre és ezzel az adszorpció egyensúlyra (salting in/out).

Az (1) és (4) egyenletek felhasználásával σ vs. E görbék szerkeszthetünk különböző szerves adszorbeátum koncentrációknál, amelyek σ_{\max} és E_{\max} koordinátájú közös csomóponttal rendelkeznek. Γ_s megfelel az elektródon fellépő maximális adszorpciónak.

A kísérleti adatok feldolgozásának következő lépése az adszorpciós izoterma

$$\beta c_0 = f(\theta) \quad (7)$$

és az ennek megfelelő állapotegyenlet kiszámítása, amely leírja az adszorpció folyamatát rögzített elektromos térerő esetén.

Ha β csak az elektromos változó függvénye, azaz $\beta = f(X)$, ahol $X = E$, vagy σ és független θ -tól, a különböző körülmények között kapott izotermák fedésbe hozhatók az abszcissa mentén történő eltolással.

A (7) egyenlet logaritmikus alakjának deriváltja pl. E szerint:

$$\left(\frac{d \ln \beta}{dE}\right) = -\left(\frac{\partial \ln c_0}{\partial E}\right) \theta \quad (8)$$

a (4) egyenletbe helyettesítve, $a_0 = c_0$ egyszerűsítéssel a következő összefüggést adja:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\theta}\right) = RT\Gamma_s \left(\frac{d \ln \beta}{dE}\right), \quad (9)$$

amelyet θ szerint integrálva a következő egyenletet kapjuk:

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_s \left(\frac{d \ln \beta}{dE}\right) \cdot \theta. \quad (10)$$

Ha $\theta = 1$, és $\sigma = \sigma_1$:

$$\sigma_1 = \sigma_0 + RT\Gamma_s \left(\frac{d \ln \beta}{dE}\right). \quad (11)$$

A (10) és (11) egyenletből

$$\sigma = \sigma_0(1 - \theta) + \sigma_1 \cdot \theta. \quad (12)$$

Ez az egyenlet igazolja azt a hipotézist, hogy különböző potenciálokon az adszorpciós izotermák alakja megegyezik. Ha ugyanis a σ felületi töltés lineárisan változik a borítottsággal, a különböző potenciálokon mért izotermák szuperponálhatók, azaz kongruensek az E változó függvényében.

Miután

$$C = \frac{d\sigma}{dE}, \text{ azaz pontosabban } C_0 = \frac{d\sigma_0}{dE} \text{ és } C_1 = \frac{d\sigma_1}{dE}, \quad (13)$$

szerves adszorbeátor jelenlétében, a maximális adszorpciónak megfelelő potenciál közelében, a $\sigma = f(E)$ függvények meredeksége az alapelektrolitnak, ill. a szerves anyaggal telített határfázisnak megfelelő függvények meredeksége között lesz, mivel $C_1 < C_0$.

A (12) egyenlet potenciál szerinti deriváltja:

$$C = C_0(1 - \theta) + C_1\theta \quad (14)$$

igazolja a két parallel kondenzátor (TPC) modell kongruenciáját a potenciállal. Az egyik parallel kondenzátor az oldószernek, a másik a szerves adalék-
nak felel meg és a (14) egyenlet a teljes kapacitást fejezi ki. A potenciál skálán, feltéve, hogy C_0 és C_1 függetlenek a potenciáltól,

$$\sigma_0 = \int_0^{E_\varphi} C_0 dE \quad \text{és} \quad \sigma_1 = \int_{E_N}^{E_\varphi} C_1 dE \approx (E_\varphi - E_N), \quad (15)$$

mivel $\sigma_1 = 0$, ha $E_\varphi = E_N$, $\theta = 1$ esetén.

A (15) és (11) egyenletből

$$\frac{d \ln \beta}{dE} = \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)}{RT\Gamma_s} = - \frac{[\sigma_0 + C_1(E_N - E_\varphi)]}{RT\Gamma_s}, \quad (16)$$

amely integrálással a következő fontos összefüggést adja:

$$\beta = \beta_0 \exp \left(- \frac{[\int_0^{E_\varphi} \sigma_0 \cdot dE + C_1 E_\varphi (E_N - E_\varphi)/2]}{RT\Gamma_s} \right). \quad (17)$$

Az utóbbi egyenlet az adszorpciós egyensúly potenciálfüggését fejezi ki és világosan tartalmazza a hatásfelületi adszorpció elektromos munkáját [4]

($\beta_0 : \beta$ értéke $E_\varphi = 0$ -nál.)

Ha a maximális adszorpció potenciáljára (E_{\max}) vonatkoztatjuk a potenciált, a következő kifejezéseket kapjuk σ_0 és σ_1 -re:

$$\sigma_0 = \sigma_{\max} + C_0(E - E_{\max}) \quad \text{és} \quad \sigma_1 = \sigma_{\max} + C_1(E - E_{\max}) \quad (18)$$

és így a (12) egyenlet átalakul

$$\sigma = \sigma_{\max} + [C_0(1 - \theta) + C_1\theta] (E - E_{\max}) \quad (19)$$

és

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = - (E - E_{\max})(C_0 - C_1). \quad (20)$$

A (9) és (20) egyenletből, $RT\Gamma_S = \frac{1}{A}$ és $\frac{C_0 - C_1}{2A} = b$ helyettesítéssel:

$$\frac{d \ln \beta}{dE} = - \frac{1}{A} (C_0 - C_1)(E - E_{\max}) = -2b(E - E_{\max}), \quad (21)$$

amely integrálással a következő összefüggést adja:

$$\ln \beta = \ln \beta_{\max} - b(E - E_{\max})^2, \quad \beta = \beta_{\max} \cdot \exp(-b(E - E_{\max})^2), \quad (22)$$

ahol β_{\max} β értéke $E = E_{\max}$ esetén.

A (22) egyenlet kifejezi β függését az elektródpotenciáltól. A b paraméter az adott rendszerre jellemző C_0 , C_1 és Γ_S értékkel konzisztens.

Kísérletileg igazolhatjuk tehát azt a hipotézist, hogy a különböző potenciálokra vonatkozó izotermák tökéletesen fedésbe hozhatók. Ez azt jelenti, hogy az adszorbeált dipólus $\mu \perp$ hatékony komponensének és a belső kettős-réteg δ_m átlagos vastagságának aránya konstans az elektród borítottságának fokozatos növekedése ellenére.

Miután δ_m az adszorbeált szerves vegyület mérete miatt nő a borítottság növekedésekor, $\mu \perp$ is nő, azaz az adszorbeátum úgy helyezkedik el, hogy a fenti feltétel teljesüljön.

A rendszert jobban leírhatjuk, ha a (7) egyenlet $f(\theta)$ függvényét explicit alakban tudjuk kifejezni.

A Frumkin-izoterma [5] jól ismert és általánosan használható:

$$\beta C = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \cdot e^{-2\alpha\theta}. \quad (23)$$

Ez lényegében a Langmuir-izoterma általánosítása és a dimenzió nélküli α konstans az adszorbeált molekulák közötti kölcsönhatást veszi figyelembe ($\alpha > 0$ — vonzás, $\alpha = 0$ — Langmuir izoterma, $\alpha < 0$ — taszítás).

A megfelelő állapotegyenlet:

$$\theta_0 - \theta = \Delta\theta = -RT\Gamma_S(\ln(1 - \theta) + \alpha\theta^2) \quad (24)$$

a Langmuir-állapotegyenletből vezethető le, korrekcióba véve a két szomszédos molekula kölcsönhatását. A (24) egyenlet differenciális alakjának és az

(1) egyenletnek kombinálásával és ennek integrálásával ugyanis a (23) egyenlet előállítható. A kísérleti adatokból tehát kiszámítható mind az izoterma, mind az állapotegyenlet. Az izoterma meghatározása megfelelő, ha a kísérleti adatok kielégítik a modellt $\theta = 0,2-0,8$ értékek között.

A (12) és (15) egyenletek kombinálásával egy másik kifejezést kapunk a felületi töltés potenciálfüggésére:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \theta) + C_1(E_\varphi - E_N)\theta, \quad (25)$$

amely E szerint deriválva $C_0 = \text{konstans}$ esetén részletesebben leírja a C differenciális kapacitást:

$$C = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{C_0} = C_0(1 - \theta) + C_1\theta - [\sigma_0 + C_1(E_N - E_\varphi)] \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial E_\varphi}\right)_{C_0}. \quad (26)$$

A (23) egyenlet logaritmikus alakjának E szerinti deriváltja $C_0 = \text{konstans}$ esetén, $\left(\frac{\partial \theta}{\partial E_\varphi}\right)$ explicit kifejezését adja (figyelembe véve a (17) egyenletet), amelyet a (26) egyenletbe helyettesítünk:

$$C = C_0(1 - \theta) + C_1\theta + \frac{[\sigma_0 + C_1(E_N - E_\varphi)]^2}{RT\Gamma_s} \cdot \frac{(1 - \theta)}{1 - 2\alpha\theta(1 - \theta)}. \quad (27)$$

A (27) egyenlet jobb oldalának első két tagja az adszorbeátum állandó borítottóságának megfelelő tiszta kapacitást adja meg, amelyből termodinamikai adatok számíthatók, a harmadik tag, az ún. kiegészítő adszorpciós kapacitás megfelel az adszorpciós-deszorpciós kapacitáscsúcsoknak. Ez mutatja, hogy a differenciális kapacitás milyen mértékben érzékeny a kettősréteg szerkezetének változására. A harmadik tag a csúcsok alakját is meghatározza a benne szereplő adszorpciós paraméterek segítségével, amelyek az egyes szerves adszorbeátumokra jellemzőek.

Ezen az alapon a kapacitásgörbék kvalitatív analízise lehetővé teszi a szerves adszorbeátum és az oldószer kölcsönhatás értelmezését az adszorpciós rétegben és annak összehasonlítását az oldat belsejében fellépő kölcsönhatásokkal.

Ha az adszorpciós folyamatot állandó elektródtöltés és nem állandó potenciál [3] esetén vizsgáljuk, a (12) egyenlet analóg egyenletét kapjuk:

$$E = E_0(1 - \theta) + E_1\theta, \quad (28)$$

ahol E_0 és E_1 a $\theta = 0$, ill. $\theta = 1$ esetnek megfelelő potenciálok. A (28) egyenlet kifejezi a rendszer kongruenciáját az elektród felületi töltésével. A megfelelő összefüggés a kapacitással is kifejezhető, ha (28) egyenletet a töltés szerint deriváljuk:

$$1/c = (1 - \theta)/c_0 + \theta/c_1. \quad (29)$$

A kettősréteg modell ez esetben kétsoros kondenzátorból áll (TSC). Az egyik az oldószerre, a másik az adszorbeátumra jellemző. Ennek a modellnek akkor van fizikai értelme, ha feltételezzük, hogy az ϵ permittivitás konstans a kettősrétegben és a kettősréteg vastagsága lineárisan változik θ -val. Az elektrokapillár görbe maximuma a TSC modell szerint lineárisan változik a borítottsággal:

$$(E - E_0) = (E_1 - E_0)\theta, \quad (30)$$

a TPC modellnél viszont a borítottság bonyolultabb függvénye:

$$(E - E_0) = \frac{C_0}{C_1} \frac{(E_1 - E_0)\theta}{(1 - \theta) + \theta}. \quad (31)$$

A két utóbbi egyenlet további lehetőséget biztosít a kongruencia eldöntésére.

Az adszorpciós paraméterek további analizisét a kísérleti példákkal kapcsolatban ismertetjük. Az 1. táblázat összefoglalja az elektroadszorpció fontosabb paramétereinek analiziséből nyerhető információkat.

Kísérleti rész

Az alifás modell-vegyületek közül tercier butil származékokat vizsgáltunk, amelyek közel szférikus alakúak, funkcionális csoportjuk szorosan a fémfelülethez kapcsolódhat és nem rendelkeznek torziós szabadsági fokkal, mint a megfelelő lineáris izomerek és így nagyobb lehetőség nyílik a határfelületen adszorbeált vízzel való kölcsönhatásra.

A t-butanol (TBUOH) vizsgálata alapján [1, 6] megállapítottuk, hogy a TBUOH véges μL értékkel járul hozzá az adszorpciós folyamathoz, ha feltételezzük, hogy az adszorbeált molekula bizonyos rotációs szabadsággal rendelkezik. Így létrejöhet kölcsönhatás a határfelületi oldószer molekulákkal és ez befolyásolja az utóbbiak ϵ permittivitását (2. táblázat). Hangsúlyozni

1. táblázat

Az elektronadszorpció paraméterei

- 1 — Izoterma és állapotegyenlet típusa (A ... A kölcsönhatás)*
- 2 — σ_{\max} , E_{\max} értéke (M ... A, X ... A kölcsönhatás)
- 3 — $\overline{\Delta G^0}$ (vagy $\ln \beta$) = f (X) (X ... A kölcsönhatás)
- 4 — $\overline{\Delta G^0}_{\sigma=0}$ értéke (M—A kémiai kölcsönhatás)
- 5 — $E_{\sigma=0}$ = f (Γ) vagy f (θ) (M—A kölcsönhatás, A — orientáció)
- 6 — $\Delta \varphi_2^M$ = f (Γ) vagy f (θ) (M—A kölcsönhatás)
- 7 — Γ_s^2 értéke (A — orientáció; az adszorbeált réteg szerkezete)
- 8 — C_1 értéke (az adszorbeált réteg szerkezete)
- 9 — α értéke (A—A kölcsönhatás az oldószer útján)

*A = szerves adszorbeátum; M = fém; X = elektromos paraméter (E vagy σ).

kell, hogy csak óvatosan lehet kettősréteg modellt szerkeszteni a fentiekhez hasonló bizonytalan esetekben, amikor mindkét elektromos változóval kapcsolatban a kongruencia látszólagos.

2. táblázat

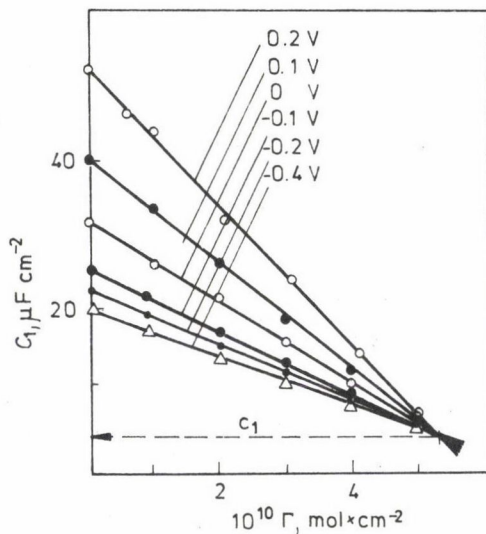
TBUOH adszorpció paraméterei Hg elektródon 0,25 mól/l NaF oldatban [6]

| A) állandó potenciál | B) állandó töltés |
|--|--|
| $E_{\max} = -0,570 \text{ V/ tel. kalomel elektród}$ | $\sigma_{\max}^M = -2,8 \text{ uC cm}^{-2}$ |
| $\Gamma_s = 5,2 \times 10^{-10} \text{ mól cm}^{-2}$ | $\Gamma_s = 5,2 \times 10^{-10} \text{ mól cm}^{-2}$ |
| $\beta_{\max} = 3,11 \pm 0,02 \text{ lmól}^{-1}$ | $\beta_{\max} = 3,10 \pm 0,02 \text{ lmól}^{-1}$ |
| $\overline{\Delta G^0}_{\max} = -13,0 \text{ kJ mól}^{-1}$ ($-3,05 \pm 0,05 \text{ kcal mól}^{-1}$) | $\overline{\Delta G^0}_{\max} = -12,8 \text{ kJ mól}^{-1}$ ($-3,05 \pm 0,04 \text{ kcal mól}^{-1}$) |
| $b = 6,97 \text{ V}^{-2}$ | $b = 0,030 \text{ cm}^4 \mu\text{C}^{-2}$ |
| $\alpha = 1,40$ | $\alpha = 1,37$ |

3. táblázat

DMPA adszorpció paraméterei Hg elektródon 0,5 mól/l Na_2SO_4 oldatban

| A | B |
|--|---|
| Konstans felületi töltés Nem kongruens Frumkin-izoterma | Konstans potenciál Frumkin-izoterma |
| $\Delta G_{\text{max}}^{\text{O}} = -17,7 \pm 0,2 \text{ kJ/mól}^{-1}$ ($-4,24 \pm 0,05 \text{ kcal mól}^{-1}$) | $\Delta_2^{\text{M}} \phi_{\text{max}} = 17,8 \pm 0,2 \text{ kJ mól}^{-1}$ ($-4,26 \pm 0,05 \text{ kcal mól}^{-1}$) |
| $\sigma_{\text{max}}^{\text{M}} = -1 \mu\text{C cm}^{-1}$ ($\text{D}_{\text{DMPA}} \rightarrow 0$) | $\Delta G_{\text{max}}^{\text{O}} = 0,050 \text{ V}$ ($-0,885 \text{ V/Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-} 0,5 \text{ M}$) |
| $\Gamma_{\text{S}} = 5,2 \times 10^{-10} \text{ mól cm}^{-2}$ | $\Gamma_{\text{S}} = 5,2 \times 10^{-10} \text{ mól cm}^{-1}$ |
| $\alpha = 1,60 \quad \sigma^{\text{M}} = \sigma_{\text{max}}^{\text{M}}$ | $\alpha = 1,67 \pm 0,03$ |
| $\partial \Delta \ln \beta / \partial \Delta \sigma^2 = -0,011 \mu\text{C}^{-2} \text{ cm}^4$ | b' $8,06 \text{ V}^{-2}$, ha $\Delta_2^{\text{M}} \phi < \Delta_2^{\text{M}} \phi_{\text{max}}$ $19,11 \text{ V}^{-2}$, ha $\Delta_2^{\text{M}} \phi > \Delta_2^{\text{M}} \phi_{\text{max}}$ (Parsons módszer alapján) |
| $C' = 4,4 \pm 0,3 \mu\text{F cm}^{-1}$ | $C' = 4,6 \pm 0,4 \mu\text{F cm}^{-2}$ |

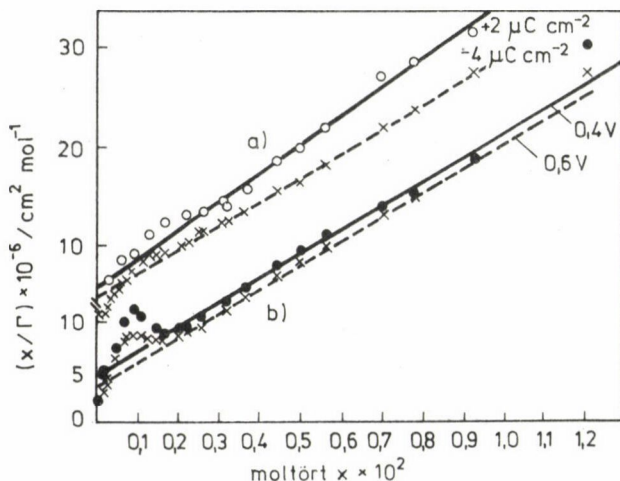


1. ábra. A belső kettősréteg kapacitása a DMPA felületi többlet koncentráció függvényében állandó potenciálon. (A potenciálértékeket az egyeneseken tüntettük fel)

A 2,2-dimetil-propionsavval (DMPA) [7] kapott eredmények a karboxilcsoport szerepét emelik ki. Az izotermák jobb kongruenciát mutattak a potenciállal mint elektromos változóval, és ennek alapján a rendszert a TPC modellel írhattuk le (3. táblázat). Ezt mutatja az 1. ábra, amely igazolta a (14) egyenletet és lehetővé tette az egyébként nem könnyen mérhető C_1 jó becslését (C_1 a különböző potenciálokon mért lineáris függvények csomópontjából állapítható meg). A $\Delta\varphi_2^M$, σ_{\max} , E_N , C_1 adatok olyan ϵ értéket adnak ($\theta = 1$ esetén), amely összhangban van a nagy frekvencián, az oldat fő tömegében mért ϵ -nal. Ennek alapján feltételezhető, hogy az adszorbeált monomolekuláris rétegben poláros monomér és dimér van oldva apoláros dimérben.

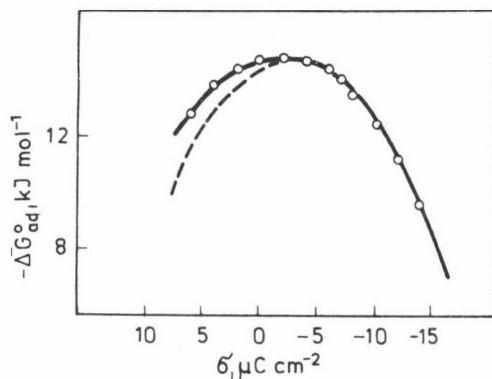
A közeg hatását az alapelektrolitra átvitel nélküli cellában kation és anion specifikus elektróddal tanulmányoztuk és kimutattuk, hogy az organikus anyag jelenléte, a DMPA kis oldhatósága miatt nem befolyásolja észrevehetően a cella feszültségét.

A bután 1,4-diol (BUDOH) egyike az elektródon "lapjával" adszorbeálódó molekuláknak, amit a kísérleti adatok is igazoltak. Az adszorbeátum pszeudolangmuir-i viselkedése mindkét elektromos változóval kongruens a maximális adszorpciónak megfelelő potenciálnál negatívabb potenciálokon [9], míg pozitívabb potenciálokon nem áll fenn kongruencia (2., 3. és 4. ábra). Ez utóbbi tényt azzal magyarázhatjuk, hogy a Γ_s felületi többlet csökken az elektromos térerő növekedésekor (4. ábra), amely akkor léphet fel, ha hidrogén-kötés



2. ábra. A Langmuir izoterma érvényességének ellenőrzése BUDOH Hg-elektrodon történő adszorpciója esetén.

a) állandó töltésnél; b) állandó potenciálon

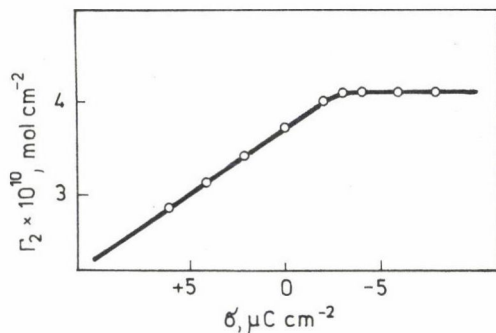


3. ábra. A BUDOH adszorpciójának szabad entalpiája a felületi töltés függvényében Hg elektródon [9].
 ---: a negatív töltések esetén érvényes négyzetes összefüggés szerint;
 O: kísérleti adatok

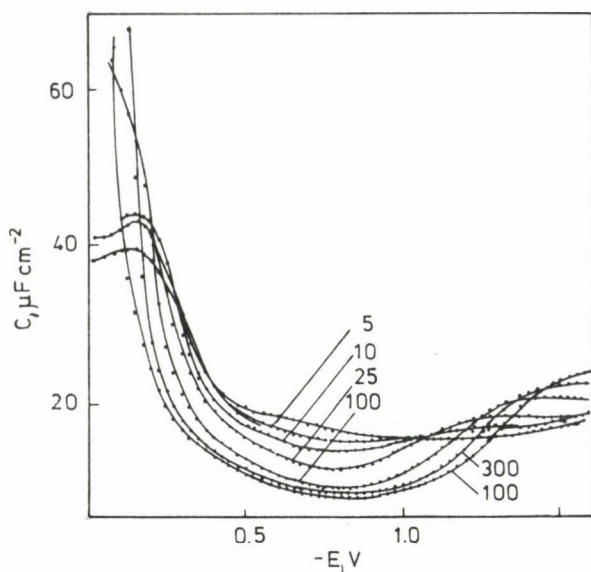
kölcsönhatás lehetséges az oldószerrel az adszorbeált rétegben létrejövő megfelelő kölcsönös orientáció következtében. A pszeudo-langmuir-i viselkedést igazolta az α kölcsönhatási paraméter bonyolultsága:

$$2\alpha = (2\Delta G_{A...S} - \Delta G_{A...A} - \Delta G_{S...S})/RT, \quad (32)$$

ahol A, ill. S az adszorbeátumra, ill. az oldószerre utal. α ugyanis az oldószer--oldószer, adszorbeátum--adszorbeátum és adszorbeátum--oldószer felületi kölcsönhatások összege, amelyek szolvofil oldott anyag esetén kölcsönösen kompenzálhatják egymást. Az adszorbeált réteg tehát úgy viselkedik, mint



4. ábra. A telítési többlet-felületi koncentráció a Hg elektród felületi töltése függvényében a BUDOH adszorpciójának Langmuir izotermája alapján



5. ábra. A Hg elektród differenciális kapacitása a (tel. kalomel elektródra vonatkoztatott) potenciál függvényében (az egyes görbékén feltüntetett) különböző mmol/l koncentrációjú TELA oldatokban

egy kvázi-ideális kétdimenziós folyadék és a C_1 telítési kapacitás nem csökken le a nagyobb mértékben hidrofób molekulára (pl. alifás alkoholok) jellemző értékekre ($C_1(\text{BUDOH}) = 11,7 \mu\text{F}/\text{cm}^{-2}$, $C_1(\text{alkohol}) = 4 \mu\text{F}/\text{cm}^{-2}$). A fentieket a katódos és az anódos kapacitás csúcs alakja is mutatja. Alig látható adszorpciós—deszorpciós csúcsot észleltünk a trietanolamin (TELA) kapacitásgörbéin [10]. Ez a vegyület erőteljesen hidrofil (5. ábra). Figyelemreméltó összehasonlítani ennek a vegyületnek a viselkedését a levegő—oldat határfelületen észlelttel (4. táblázat és 6., 7. ábra). A határfelületi aktivitás nagyobb a Hg-oldat határfelületen. Ez részben a specifikus fém—adszorbeátum kölcsönhatással magyarázható, amelyet a molekula "lapos" elhelyezkedése a felületen elősegít. A két határfázis izotermáit jelentősen különböző α értékek jellemzik, de a Γ_s értéke azonos. A pozitív töltésű Hg-on és a levegő—oldat határfelületen észlelt α paraméter összehasonlítása alátámasztja azt a tényt, hogy a vízmolekulák rendezettebbek a szabad felületen, mint a Hg-on $\sigma = 0$ esetén. α kis pozitív értéke és zérushoz való tartása ugyanúgy értelmezhető, mint a BUDOH esetében.

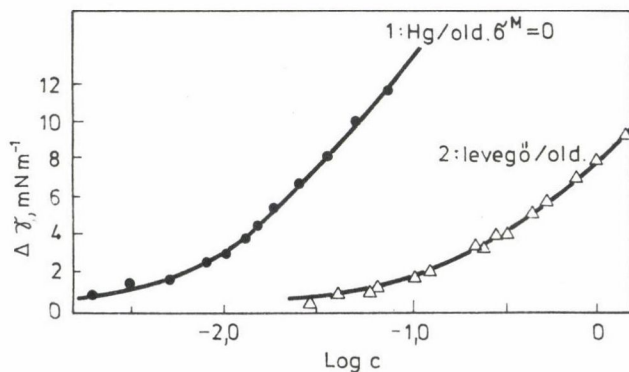
A TELA határfelületi termodinamikai adatai összhangban vannak az oldat főtömegében észlelt tulajdonságaival, amelyeket a híg vizes TELA oldatok fe-

4. táblázat

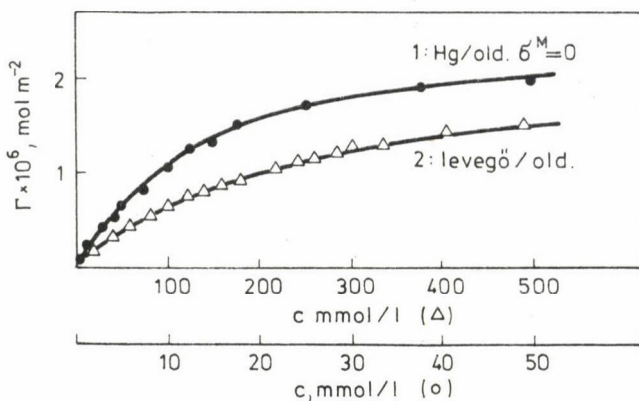
TELA adszorpciós paraméterei Hg/oldat és levegő/oldat határfelületen

| Határfelület Izoterma | Hg/oldat Frumkin | Levegő/oldat Langmuir |
|---|----------------------|--------------------------|
| $\sigma_{\max}^M, \mu\text{C cm}^{-2}$ | -4,5 | -- |
| $\Delta_2^M \varphi_{\max}, \text{V}$ | -0,210 | -- |
| $\Delta G_{\max}^0, \text{kJ mól}^{-1}$ | -20,20 | -- |
| $\Delta G_{c=0}^0, \text{kJ mól}^{-1}$ | -19,70 | -13,04 |
| $c_{0=0,5}, \text{mól l}^{-1}$ | 0,0119 | 0,288 |
| $\alpha, f(\sigma^M)$ | $0,8 \rightarrow 0$ | -- |
| $\varphi_N, \sigma = 0, \text{V}$ | 0,160 | 0,105 ($0 = 0,25$) |
| $\Gamma_{\max}, \text{mól m}^{-2}$ | $2,4 \times 10^{-6}$ | $2,4 \times 10^{-6}$ |
| $C_{1, \max}, \mu\text{F cm}^{-2}$ | 8,5 | -- |

lületi többletének kísérletileg meghatározott adataiból vezettünk le [11] (5. táblázat). A TELA elektroadszorpciós adatai erős oldószer--oldott anyag kölcsönhatásra utalnak, amelyet az elektromos tér elősegít. A molekula lapos



6. ábra. A felületi feszültség a $\log c$ függvényében TELA adszorpciója esetén levegő/oldat (Δ) és Hg/oldat (\circ) határfelületen. (A Hg felületi töltése $\sigma = 0$.) Frumkin-izoterma (1. görbe) és Langmuir-izoterma (2. görbe) szerint számítva a 4. táblázat adataival. Alapelektrolit: 0,05 mól/l Na_2SO_4



7. ábra. A TELA adszorpciós izotermái a levegő/oldat (Δ) és Hg/oldat (o) határfelületen ($\sigma = 0$) a Frumkin (1. görbe), ill. a Langmuir (2. görbe) összefüggés alapján a 4. táblázat adataival számolva

elhelyezkedése a felületen nem változik az elektromos térrel, az OH-csoportok azonban az oldószer dipólusokkal együtt forognak a tér hatására és így az erős kölcsönhatások feltétele teljesül. Ezek figyelembevételével értelmezhetjük a kettősréteg szerkezeti paramétereit ebben a rendszerben (pl. C_1), amelyek függenek a térerőtől és nem felelnek meg sem a TPC, sem a TSC egyszerű elméleti modelljének (8. ábra).

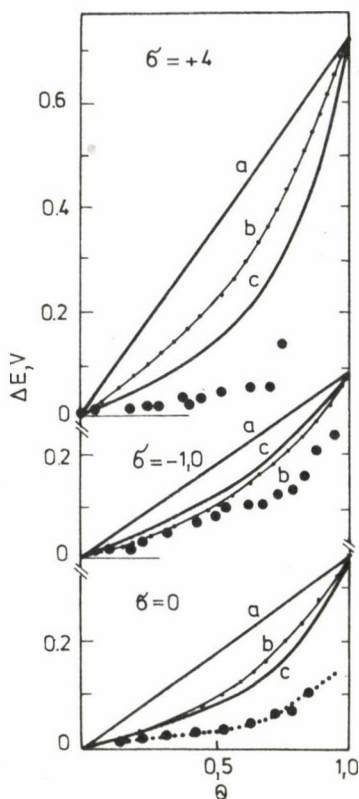
A hexafluoro-izopropanol (HFIPA) [12] szintén érdekes példáját mutatta az oldószer--oldott anyag határfelületi kölcsönhatásának (9. ábra). A kapacitás-görbéken éles anódos adszorpciós--deszorpciós csúcsok észlelhetők és az α kölcsönhatási paraméter nagy (6. táblázat). A maximális adszorpció a felületi töltés pozitív értékeinél lép fel és a felületi töltés csökkenésével a felületi oldhatóság és ezzel párhuzamosan α értéke is kisebb lesz. A HFIPA tulajdonságai a levegő/oldat határfelületen összhangban vannak ezzel a jelenséggel (10. ábra). Ennél a modell-vegyületnél különös figyelmet fordítottunk a közeg hatására. Az eredményeket a 6. táblázatban és a 11. ábrán foglaltuk össze. A HFIPA az alapelektrolit aktivitását nagyobb mértékben befolyásolja, mint a megfelelő hidrogén vegyület, amely kisebb mértékben adszorbeálódik és így az elektroadszorpció paraméterei is mások.

A Hg/oldat és a levegő/oldat határfelületek összehasonlítása segítséget nyújt az adszorpciós folyamatot befolyásoló tényezők szerepének tisztázásához. Mindkét határfelület esetében fellép a hidrofobitás, oldalirányú kölcsönhatások, hidratáció, oldhatóság, kisózás hatása. A fém esetében még szá-

5. táblázat

TELA és DMSO többlet entalpiája, többlet szabad entalpiája, páros és triplet entropikus kölcsönhatási koeficiense vizes oldatban 25 °C-on

| Vegyület | h_{xx} J. mól ⁻² kg | | g_{xx} J. mól ⁻² kg | | Ts_{xx} J. mól ⁻² kg | | h_{xxx} | g_{xxx} J. mól ⁻³ kg | Ts_{xxx} J. mól ⁻³ kg |
|----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | kísérl. | szám. | kísérl. | szám. | kísérl. | szám. | | | |
| TELA | 1151 ₊₂₂ | 1220 (43) | -124 ₊₈ | +132 (32) | 1275 ₊₂₄ | 1066 (32) | -64 ₊₈ | 15 ₊₂ | -79 ₊₁₀ |
| DMSO | 533 ₊₆ | 536 (47) | -194 ₊₂₀ | -230 (32) | 727 ₊₂₅ | 752 (32) | -18 ₊₃ | 179 ₊₂₂ | -197 ₊₂₅ |

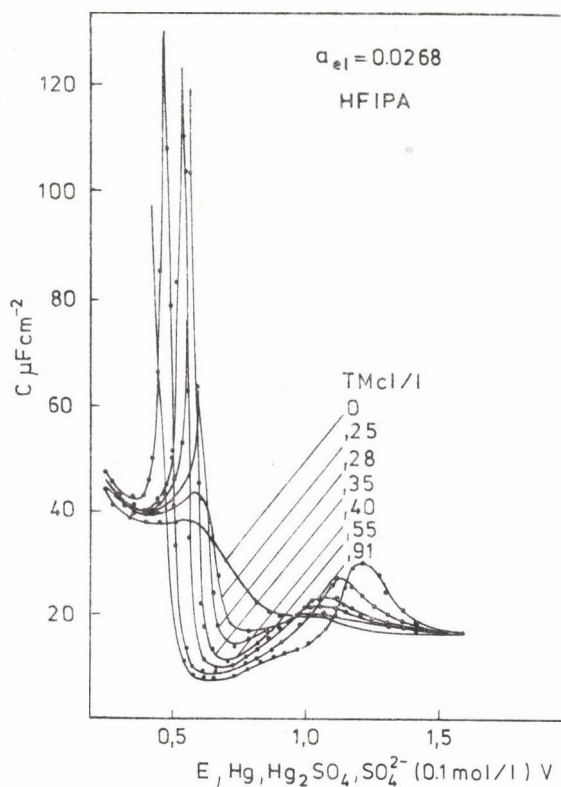


8. ábra. A ΔE potenciál eltolódása a felületi borítottság (θ) függvényében különböző σ értékeknél.

●: kísérleti adatok. Az a) és c) görbékét elméleti modellek alapján számoltuk a következő paraméterekkel:

$\sigma^M = 0$: $\varphi_N = 0,36$ V, $C_0 = 28 \mu\text{F cm}^{-2}$, $C_1 = 8,5 \mu\text{F cm}^{-2}$; (---) görbe, $\varphi_N = 0,16$ V, $C_0 = 28 \mu\text{F cm}^{-2}$, $C_1 = 9,5 \mu\text{F cm}^{-2}$; $\sigma^M = -10$: $\varphi_N = 0,36$ V, $C_0 = 17,6 \mu\text{F cm}^{-2}$, $C_1 = 8,5 \mu\text{F cm}^{-2}$; $\sigma^M = +4$: $\varphi_N = 0,72$ V, $C_0 = 36 \mu\text{F cm}^{-2}$, $C_1 = 8,5 \mu\text{F cm}^{-2}$; b görbe, $C_0 = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$ -vel számolva

molni kell a dipólus tükröképének és a felület hidrofilitásának szerepével is. Ezeket a kérdéseket elágazó szénláncú nitrilek, az izovaleriánnitril (IVN) és a pivalonitril (PVN) esetében vizsgáltuk a Hg/oldat, levegő/oldat és a Ga, ill. a Ga-In eutektikum/oldat határfelületen. A két utóbbi esetben azt tapasztaltuk, hogy a Ga nagyobb hidrofilitása miatt a nitrilek adszorpcióképessége kisebb, mint a Hg felületen.

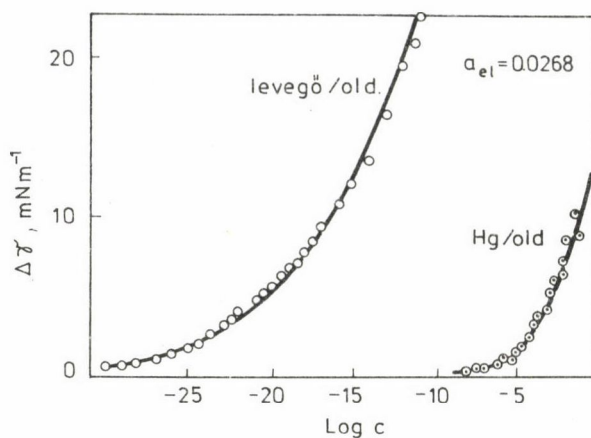


9. ábra. A hexafluoro-izopropanol differenciális kapacitás görbéi különböző koncentrációjú oldatokban. Az alapelektrolit aktivitása konstans

6. táblázat

A hexafluoro-izopropanol adszorpció paraméterei Hg/oldat határfelületen

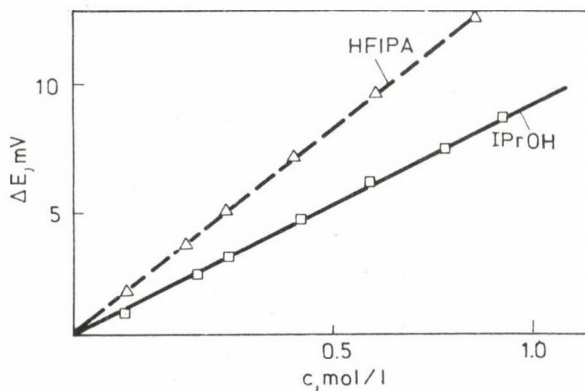
| $c_{el.} = \text{konst.}$ Izoterma: Frumkin | $\mu_{el.} = \text{konst.}$ Frumkin |
|---|---|
| $\alpha = 1,1 \rightarrow 0,5$ | $1,5 \rightarrow 0,8$ |
| $\sigma_{\max}^M = 1,5 \rightarrow 2,5 \mu\text{C cm}^{-2}$ | $1,8 \rightarrow 2,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ |
| $\Delta \varphi_{\max}^M = 0,075 \rightarrow 0,125 \text{ V}$ | $0,100 \rightarrow 0,150 \text{ V}$ |
| $\Delta G_{\max}^0 = (-9,9 \pm 0,2) \text{ kJ mol}^{-1}$ | $(-0,8 \pm 0,2) \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| $\varphi_N = 0,170$ | $0,170$ |
| $C_1 = \sim 6,5 \mu\text{F cm}^{-2}$ | $\sim 6,9 \mu\text{F cm}^{-2}$ |



10. ábra. A hexafluoro-izopropanol oldatok felületi feszültsége a levegő/oldat és Hg/oldat határfelületen

Az IVN- és PVN-re vonatkozó adatokat a 7. és 8. táblázatban foglaltuk össze. Összehasonlításképpen más alifás nitrilek irodalmi adatait is feltüntettük a táblázatban.

Ezeknek a vegyületeknek a maximális adszorpciója igen negatív felületi töltésnél következik be hasonlóan, mint más monofunkcionális nitrilek és aminok esetében. Ez a tény az adszorbeátum dipólus járulékának fontosságára utal. A nitrilek szénhidrogénlánc a fémhez, a CN-csoport többé-kevésbé az ol-



11. ábra. Na-üvegelektrod. (0,1 mól/l Na_2SO_4) (0,1 mól/l Na_2SO_4 + x mól/l szerves adalék) 0,1 mól/l Na_2SO_4 , $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ cella feszültsége az adalékkoncentráció (C) függvényében

7. táblázat

Alifás nitrilek adszorpciós paraméterei Hg elektródon.

Alapelektrolit: 0,15 mól/l Na_2SO_4 IVN és PVN esetében, 0,25 mól/l NaF acetonitril (ACN), propionitril (PN) és butyronitril (BN) esetében

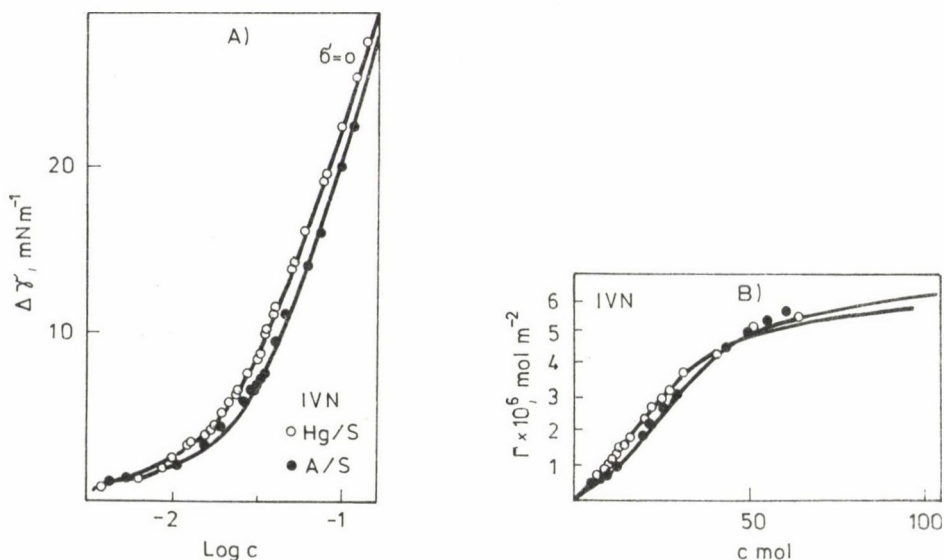
| Vegyület | IVN | PVN | BN | PN | ACN |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $-\Delta G_{\sigma=\sigma_{\max}}^0$ kJ mól ⁻¹ | 17,10 | 15,15 | -- | 10,62 | 9,03 |
| $C_{1\sigma=\sigma_{\max}}$ $\mu\text{F cm}^{-2}$ | 7,2 | 7,5 | 8,5 | 9,4 | 11,5 |
| $\alpha_{\sigma=\sigma_{\max}}$ | 1,25 | 1,70 | 1,30 | 1,40 | ~0 |
| $\Delta E_{1\sigma=0}$ V | 0,300 | 0,300 | 0,340 | -- | -- |
| $\Delta E_{1\sigma=0}$, extrap. | 0,350 | 0,400 | -- | -- | -- |
| $-\sigma_{\max}$ $\mu\text{C cm}^{-2}$ | 3,6 | 4,0 | 4,0 | 3,5 | 3,5 |
| $\Delta_2^M \varphi_{\max}$ V | 0,150 | 0,175 | -- | -- | 0,120 |
| $10^6 \Gamma_s$ mól m ⁻² | 6,4 | 6,1 | 5,3 | 5,9 | 6,9 |

8. táblázat

Alifás nitrilek adszorpciós paraméterei higany/oldat ($\text{Hg}/\text{S}_{\sigma=0}$) és levegő/oldat határfelületen
(Rövidítések: lásd 7. táblázat)

| Vegyület | α | | A_s^* nm ² /molek. | $-\Delta G^0/\text{kJ mól}^{-1}$ | |
|----------|----------|-----------|------------------------------------|----------------------------------|-----------|
| | Hg/old. | lev./old. | | Hg/old. | lev./old. |
| PVN | 1,60 | 0,30 | 0,28 | 15,0 | 19,5 |
| IVN | 0,95 | 1,20 | 0,25 | 16,6 | 15,7 |
| ACN | -0,60 | 0,50 | 0,24 | 8,8 | 8,8 |
| PN | 0,30 | 0,50 | 0,28 | 12,2 | 12,1 |
| BN | 0,85 | 0,95 | 0,31 | 13,8 | 14,2 |

*Az A_s értékek gyakorlatilag függetlenek a határfelület minőségétől.

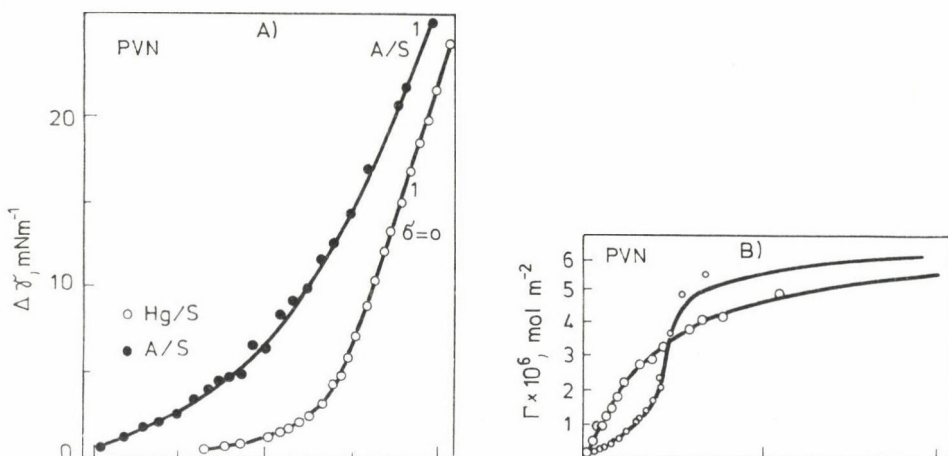


12. ábra. A felületi feszültség az IVN oldat koncentrációja függvényében (A) és az IVN adszorpciós izotermája (B) levegő/oldat (A/S) és Hg/S_{σ=0}) határfelületen.

Alapelektrolit: 0,15 mól/l Na₂SO₄.

○ és ●: kísérleti adatok; a szaggatott és folytonos görbéket a Frumkin-egyenlet alapján számítottuk a 8. táblázat adataival

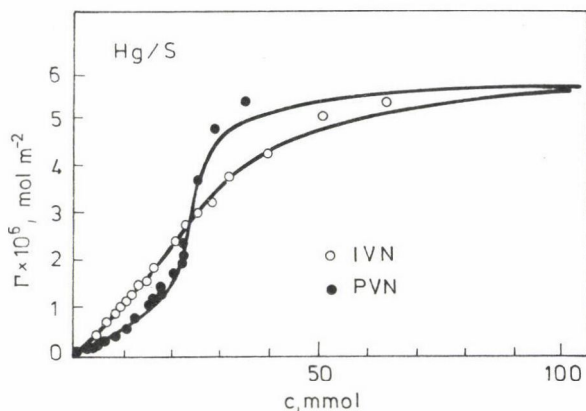
dat felé fordul. Az α paraméter pozitív, függ az elektromos térerőtől, ami arra utal, hogy az adszorbeátum vonzása erősebb, mint az oldószer—oldószer és oldószer—adszorbeátum kölcsönhatás. Az α nagyobb értékű a PVN esetében. Ez összhangban van azzal, hogy a tercier butil csoport erős hidrofób kölcsönhatásra képes. Az elágazó szénláncú nitrilek modellisztikus szempontból nem képeznek átmenetet a TSC és IPC modellek között az elektromos térerőtől függően, mint a megfelelő egyenes szénláncú vegyületek, legfeljebb az IVN-re vonatkozó adatok mutatnak bizonyos ilyen jellegű átmenetre utaló tendenciát. A 8. táblázat alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le a határfelület természetére vonatkozóan. Az IVN adszorpciós paraméterei alig függenek a hatásfázis típusától (12/a, b ábra). Az α értéke jelentősen nagyobb az oldat/levegő határfelületen, mint Hg-on és ez összhangban van az egyenes szénláncú nitrilek viselkedésével, valamint a víz nagyobb fokú rendezettségével a szabad oldatfelületen. A PVN különleges módon viselkedik: a ΔG^0 -al jellemzett felületi aktivitása nagymértékben csökken (13/a, b ábra; 8. táblázat) és α jelentősen nagyobb a Hg/oldat felületen, mint a levegő/oldat ha-



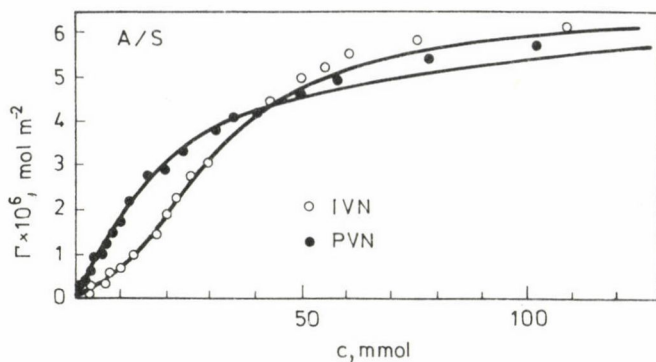
13. ábra. A felületi feszültség a PVN oldatok koncentrációja függvényében (A) és a PVN adszorpciós izotermája (B) levegő/oldat (A/S) és Hg/oldat ($\text{Hg/S}_{\sigma=0}$) határfelületen.
Alapelektrolit: 0,15 mól/l Na_2SO_4 (Jelölések mint a 12. ábrán)

tárfelületen. Γ_s gyakorlatilag egyenlő mindkét esetben. A PVN esetében is kizárható a fémmel történő specifikus kölcsönhatás.

Az IVN és PVN eltérő viselkedését a két határfelületen (12--15. ábra) nem tulajdoníthatjuk a fém/adszorbeátum vagy a fém/víz kölcsönhatásnak, in-



14. ábra. Az IVN és PVN adszorpciós izotermája Hg/oldat határfelületen ($\sigma=0$). A kihúzott görbét a Frumkin-egyenlet alapján számítottuk a 8. táblázat adataival
(Jelölések mint a 12. ábrán)



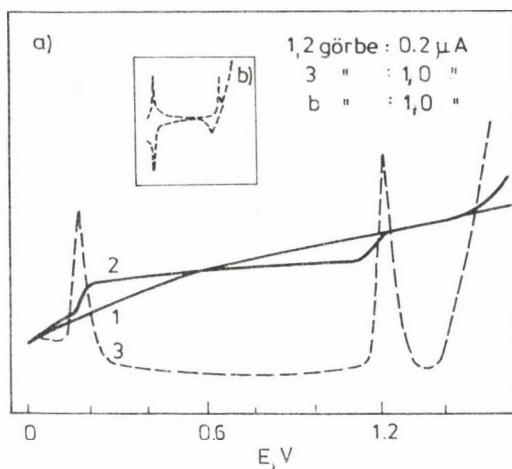
15. ábra. Az IVN és PVN adszorpciós izotermája levegő/oldat határfelületen.
A kihúzott görbét a Frumkin-egyenlet alapján számítottuk a 8. táblázat adataival
(Jelölések mint a 12. ábrán)

kább annak, hogy a kiszorítási ("squeezing-out") hatás hozzájárulása a szabad energiához különbözik a két vegyület esetében. Ugyanis az utóbbi az IVN (12. ábra) esetében független a határfázis természetétől, PVN esetében viszont ez nem áll fenn (13. ábra). A 14. ábrán látható, hogy az adszorpcióképesség higanyon, $\sigma = 0$ esetén, erőteljesen függ a borítottságtól. Kis borítottságnál a felületi aktivitás kisebb PVN, mint IVN esetében, megegyezően az oldhatóságok alapján várt sorrenddel. θ növelésével azonban, a sorrend megfordul, mert a PVN erős hidrofób adszorbeátum--adszorbeátum kölcsönhatása túlsúlyba kerül. A levegő/víz határfelületen (15. ábra) az IVN > PVN sorrend észlelhető nagy borítottságig. Ez utóbbi jelenséget még nem tudjuk értelmezni.

Az eddigi példák is mutatják, hogy a kettősréteg tanulmányozása nem befejezett és még nagyon sok erőfeszítés szükséges, hogy pontosabb modellt tudjunk alkotni.

A hagyományos határfelületi mérések időigénye miatt költséges és bonyolult automatikus berendezésekre és adatgyűjtő rendszerekre volna szükség. Ez elengedhetetlen feltétele a határfelületet pontosabban leíró modellek kidolgozásának.

Alternatív megoldásként más elektrokémiai módszerekre is figyelmet fordítottunk, amelyek helyettesíthetik a hagyományos módszereket és gyakorlati célra is használhatók: így például az alifás N-nitrozó amin származékok (din-butyl-N-nitrozóamin, DNBA), határfelületi és polarográfiás viselkedésének és az elektrokémiai, kinetikai és termodinamikai paramétereiknek ismerete

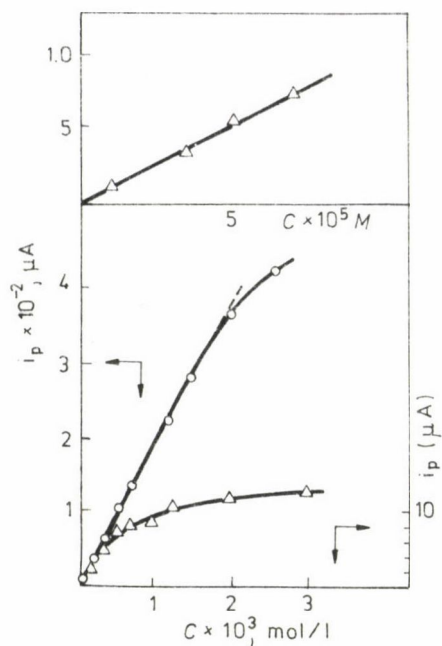


16. ábra. a) 1. $0,1$ mól/l KCl egyenáramú polarogramja; $t = 0,1$ s.
 2. $1,10^{-5}$ mól/l DNBA $0,1$ mól/l KCl alapelektrolitban, $t = 0,1$ s;
 3. differenciál impulzus polarogram, $t = 2$ s; $\Delta E = -50$ mV, $v = 2$ mV s $^{-1}$
 b) Háromszög feszültségű oszcillogram $v = 1$ Vs $^{-1}$, $E_i = 0$ V tel. kalomel
 elektródra vonatkoztatva

alapján [1, 14, 15] eljárást dolgoztunk ki ezeknek a vegyületeknek kis koncentrációban történő meghatározására környezetvédelmi mintákban. Értékeljük a differenciál impulzus polarográfia alkalmazhatóságát N-nitrozó vegyületek nyomelemzésére és a vegyületek kereskedelmi aktív szeken való adszorpció-képességének vizsgálatára [16]. Ez a mérési módszer lehetővé teszi e vegyületek nagymértékű határfelületi aktivitásának hasznosítását is analitikai célokra (16. ábra). A 17. ábrán a DNBA Faraday-típusú és adszorpciós folyamatait hasonlítottuk össze. Figyelemreméltó, hogy az adszorpciós csúcsáram lineárisan függ az oldat koncentrációjától. (A csúcs helyzete kis borított-ságnál alig függ a potenciáltól.) A 9. táblázatban összefoglaltuk a DNBA adszorpciós tulajdonságok alapján történő analitikai meghatározásának körülményeit. Differenciál impulzus polarográfiával indirekt úton határoztuk meg néhány N-nitrozó vegyület adszorpciós izotermáját aktív szénen (18. ábra). A 19. ábrán az izoterma linearizált alakja látható:

$$1/q_e = 1/Q_0 + (1/bQ_0) \cdot 1/c_e, \quad (33)$$

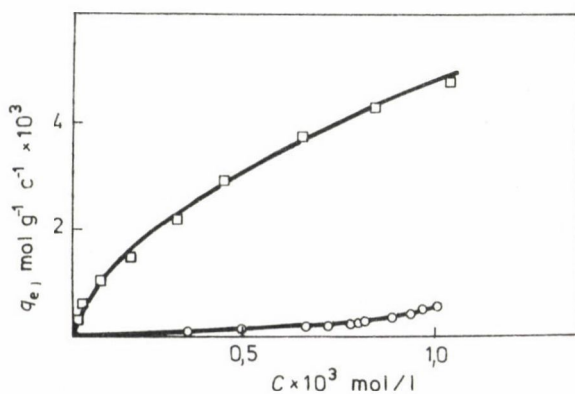
ahol q_e -- az adszorbeált mennyiség mól/g aktív szén egységeken, c_e -- az egyensúlyi koncentráció, Q_0 -- az adszorbens kapacitásának határértéke, b



17. ábra. A differenciál impulzus árammaximum a DNBNA koncentrációja függvényében.

O: Faraday-típusú folyamat; Δ : adszorpciós folyamat.

A felső egyenes az adszorpciós folyamatra vonatkozó görbe lineáris szakasza. Britton--Robinson (B.R.) puffer, pH = 3,0; $t = 2$ s; $\Delta E = -50$ mV; $v = 2$ mV s $^{-1}$



18. ábra. DNBNA (1. görbe) és DENA (2. görbe) adszorpciós izotermája aktív szénen. B.R. puffer, pH = 3,0

9. táblázat

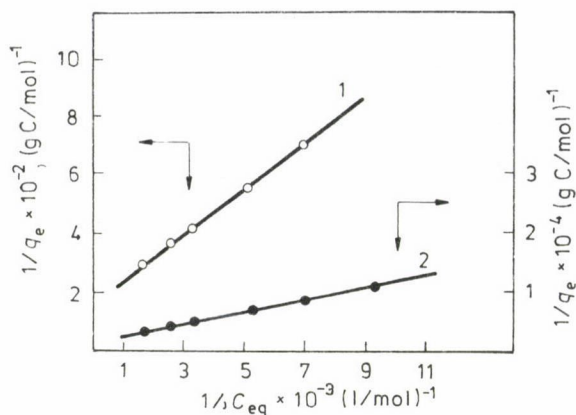
DNBNA adszorpciós paraméterei Hg elektródon
 ($t = 2,0$ s, $m = 4,131$ mg/s, $A = 34,5 \times 10^{-3}$ cm²)

| Vegyület | Alapelektrolit | $-E_p$ adsz. (V/tel.kal.) | Tengelymetszet (μ A) | μ A/ppb $\times 10^3$ | Meredekség μ A/mól/l $\times 10^{-5}$ | Kimutatási határ ppb | mól/l |
|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|--|-------------------------|----------------------|
| DNBNA | KCl pH = 7,0 | 0,2–0,3 | $0,1 \pm 0,1$ | $0,10 \pm 0,02$ | $0,16 \pm 0,02$ | 30 | $2,0 \times 10^{-7}$ |

10. táblázat

DENA ÉS DNBNA adszorpciós paraméterei aktív szénen, B.R. puffer oldatban; pH = 3

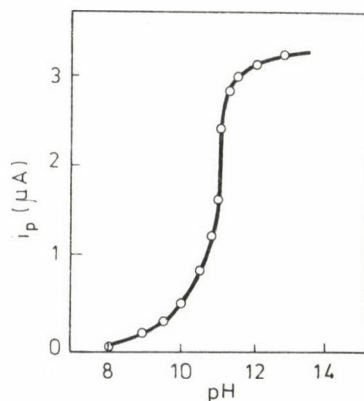
| Vegyület | $Q^0 \times 10^3$ (mól/g) | $b \times 10^{-3}$ (lmól ⁻¹) | α (1/g) | $-\Delta G^0$ (kJ/mól) | $-\Delta G^0_{-CH_2}$ (kJ/mól) |
|----------|------------------------------|---|-------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| DENA | 0,4 | 0,0012 | 0,25 | 14,3 | 3,2 |
| DNBNA | 6,0 | 1,82 | 20,0 | 25,0 | |



19. ábra. DNBNA (1. görbe) és DENA (2. görbe) linearizált alakú Langmuir adszorpciós izotermája

pedig az adszorpciós energiától függ ($b \propto \exp(-\Delta H_{\text{ads}}/RT)$). Q_0 és az egy adszorbeált molekula felületigénye ismeretében meghatározható az aktív szén felülete. Az eredmények jól egyeztek a B.E.T. módszerrel kapott adatokkal (10. táblázat).

Vizsgáltuk a differenciál impulzus és váltóáramú tenzometriás csúcsok alkalmazhatóságát az N-nitrozó-származékok amin prekursorjainak közvetlen



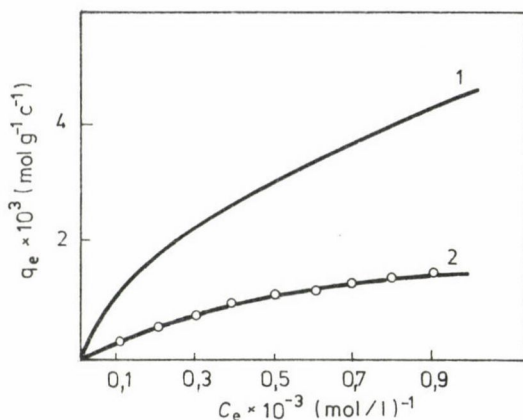
20. ábra. $3,8 \cdot 10^{-4}$ mól/l DNBNA oldat tenzometriás görbájének deszorpciós csúcsára a pH függvényében.

Alapelektrolit: különböző pH-jú B.R. puffer, $t = 2$ s; $\Delta E = -50$ mV;
 $v = 1$ mV s⁻¹

11. táblázat

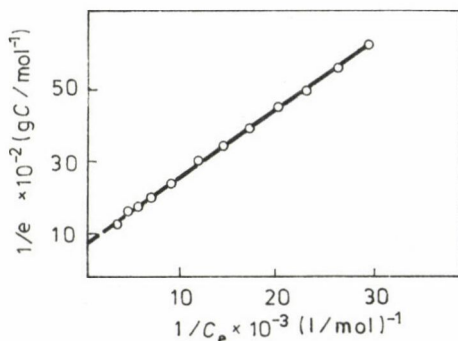
DNBA, DNBNA adszorpciós paraméterei Hg elektródon
 (kapilláris konstans: $t = 2 \text{ s}$, $m = 4,131 \text{ mg/s}$, elektród felület $A = 34,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$)

| Alapelektrolit | | Tengelymetszet (μA) | Meredekség ($\mu\text{A}/\text{mól/l} \times 10^{-3}$) | Kimutatási határ ($\text{mól/l} \times 10^6$) (ppb) | | Módszer |
|----------------|---|-------------------------------------|---|---|--------------|------------------------------------|
| DNBA | Britton—Robinson puffer ($\text{pH} = 13,0$) | $0,02 \pm 0,02$ | $2,28 \pm 0,02$ | $2,61 \pm 0,06$ | 340 ± 10 | Váltóáramú polarográfia |
| | Britton—Robinson puffer ($\text{pH} = 13,0$) | $0,01 \pm 0,01$ | $2,83 \pm 0,01$ | $2,11 \pm 0,05$ | 270 ± 8 | Differenciál impulzus polarográfia |
| DNBNA | KCl $0,1 \text{ mól/l}$ ($\text{pH} = 7$) | $0,10 \pm 0,10$ | 16 ± 2 | $0,23 \pm 0,03$ | 30 ± 4 | Differenciál impulzus polarográfia |



21. ábra. DNBNA adszorpciós izotermája aktív szénen B.R. oldatban, pH = 3,0 (1. görbe) és pH = 13,0 (2. görbe)

meghatározására [17], figyelembe véve, hogy a Hg elektródon megfelelőképpen dúsíthatók a határfelületi tulajdonságaik következtében [18]. Kimutattuk, hogy bázikus közegben a tenzometriás csúcsok (20. ábra) alapján di-n-butil-amin (DNBA) közvetlenül meghatározható. Megfelelő vizsgálati körülmények között a kimutatási határ néhány ppm (11. táblázat). pH < 8 esetén már nem észlelhetők a tenzometriás csúcsok a DNBA konjugált savjának kis határfelületi aktivitása miatt. Így tehát célszerűen választott pH-jú közegben a nitrozó-származék a megfelelő amin jelenlétében is szelektíven mérhető. Differenciál-impulzus és váltóáramú tenzometriával meghatároztuk a DNBA adszorpció-



22. ábra. DNBNA linearizált alakú adszorpciós izotermája aktív szénen (vö. 21. ábra)

12. táblázat

DNBA és DNBNA adszorpció paraméterei aktív szénen

| Alapelektrolit | $Q^0 \times 10^3$ (mól/g) | α (1/g) | $-\Delta G^0$ (kJ/mól) | $^*C_s \times 10^3$ (mól/l) |
|---|------------------------------|-------------------|---------------------------|--------------------------------|
| DNBA Britton--Robinson puffer (pH = 13,0) | 1,0 | 6,5 | 21,9 | 25,6 |
| DNBNA Britton--Robinson puffer (pH = 3,0) | 6,0 | 20,0 | 25,9 | 4,3 |

*C_s = oldhatóság 25 °C-on.

ciós izotermáját aktív szénen (12. táblázat és 21., 22. ábra) az utóbbi környezetvédelmi szempontból való hatékonyságának értékelésére.

Különösen a váltóáramú módszer bizonyult megfelelőnek ezeknél a vizsgálatoknál. Néhány biztató előzetes eredményt értünk el nem adszorbeálódó elektrolitokat tartalmazó nem vizes közegben is, például a butandiolok tanulmányozásában.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerzők különböző típusú szerves vegyületek adszorpcióját vizsgálták Hg elektródon impedancia méréssel, valamint váltóáramú és differenciál impulzus polarográfiás módszerekkel.

SUMMARY

The adsorption parameters of various groups of organic substances on Hg electrode were determined by impedance measurements and by a.c. and differential pulse polarographic methods.

1. F. Pulidori, R. Pedriali, G. Borghesani, C. Bighi: *Kémiai Közlemények*, 48, 382 (1977).
2. F. Pulidori: *Annali Università di Ferrara*, N.S., Sez V (1978) p. 1—39.
3. R. Parsons: *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1518 (1955).
4. B. B. Damaskin, O. A. Petri, V. V. Batrakov: "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", Plenum Press, N. Y. (1971) pp. 67.
5. A. N. Frumkin: *Z. Phys.*, 35, 792 (1926).
6. F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali, C. Bighi: *J. Electroanal. Chem.*, 72, 65 (1976).
7. F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali, R. Cannoletta: *Annali di Chimica (Roma)*, 68, 725 (1978).
8. E. Constant, A. Lebrun: *J. Chim. Phys.*, 61, 163 (1964).
9. F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali, A. De Battisti, S. Trasatti: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 74, 79 (1978).
10. G. Borghesani, F. Pulidori: *Electrochimica Acta*, 29, 107 (1984).
11. G. Borghesani, F. Pulidori: *Atti Accad. Sci. Ferrara*, 60, 1 (1982—83).
12. G. Borghesani, R. Pedriali, F. Pulidori: *Proc. 34th ISE Meeting, Erlangen 1983* (megjelenés alatt).
13. G. Borghesani, A. De Battisti, R. Pedriali, F. Pulidori: *Annali di Chimica (Roma)*, 74, 269 (1984).
14. F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali, C. Locatelli, C. Bighi: *Annali Univ. Ferrara, Sez. V, Vol. IV*, 51 (1979).
15. F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali, C. Bighi: *La Chimica e l'Industria*, 57, 7 (1975).
16. G. Borghesani, C. Locatelli: *Annali di Chimica*, 73, 137 (1983).
17. C. Locatelli, G. Borghesani, F. Pulidori: *Annali di Chimica*, 75, 137 (1985).
18. G. Borghesani, C. Locatelli, R. Pedriali, F. Pulidori: *Electrochimica Acta*, 30, 185 (1985).

KÜLÖNBÖZŐ ELEMOK MEGHATÁROZÁSA BIOLÓGIAI ANYAGOKBAN
ATOMADSORPCIÓS SPEKTROFOTOMETRIÁVAL, ELSZENESÍTETT SZUSZPENZIÓS
MINTAVÉTELLEL

F. FAGIOLI

(Laboratorio di Chimica Analitica, Istituto Chimico dell' Università
di Ferrara,
44100 Ferrara, Via L. Borsari 46, Italia)

Biológiai -- általában szerves -- eredetű minták előkészítési módszerei fémnyomelemek analíziséhez és a meghatározásokhoz alkalmazott műszeres eljárások igen változatosak [1].

Napjainkban az atomabszorpciós spektrofotometria és plazma gerjesztésű atomemissziós spektroszkópia terjedt el elsősorban, mert igen nagyszámú elem meghatározására alkalmazhatók, az elemzés gyorsan kivitelezhető, nagy érzékenységű, pontos és megbízható.

A mintaelőkészítés módszereit két csoportba oszthatjuk: a száraz hamvasztás (dry ashing) 450--500 °C-on történik. A folyamat végén a szénmaradványokat néhány adalék alkalmazásával távolítják el. A leggyakrabban használt adalék a salétromsav.

A nedves roncsolást (wet ashing) pedig rendszerint négy reagens -- kén-sav, salétromsav, perklor-sav és hidrogénperoxid -- valamilyen keverékével hajtják végre.

A mintaelőkészítéssel számos közlemény és könyv foglalkozik, mégis a különböző típusú mintáknál használható módszerek értékelésére vonatkozó vélemények eltérőek. A gyakorlatban még nem terjedt el olyan módszer, amely egyaránt kielégítő lenne bármely típusú biológiai vagy általában szervesanyag esetében.

Néhány kukorica gyökér Mn és Cu tartalmának meghatározása során [2] a mintákat cc. H_2SO_4 és H_2O_2 elegyben roncsoltuk és megfigyeltük, hogy a kén-savas kezelés során igen nagy diszperzitásfokú elszenesedett anyagból álló szuszpenzió keletkezik. Felmerült az a gondolat, hogy a hidrogén-peroxidos oxidációs kezelés elhagyható és a híg szuszpenziót, megfelelő keveréssel, közvetlenül az atomabszorpciós spektrofotométer levegő--acetilén lángjába szivathatjuk.

Az új módszer alkalmazhatóságának igazolására a National Bureau of Standards (Washington) referencia anyagának (Orchard Leaves, SRM N^o 1571) Ca, Mg, K, Fe, Zn, Mn és Cu tartalmát határoztuk meg [3]. A méréseket Perkin Elmer 603 típusú atomadszorpciós spektrofotométerrel végeztük, amely deutérium háttérsugárzás korrekttorral és megfelelő vájtkatódos Intensitron lámpákkal volt felszerelve.

Mintaelőkészítés. 250 mg szárított mintán 25 ml-es kalibrált pyrex roncsoló csövekbe mértünk. 2 ml cc H₂SO₄ betöltése után Vortex keverővel homogenizáltuk az oldatot és alumínium fűtőblokkban 350 °C-ra hevítettük 3-4 °C min⁻¹ fűtési sebességgel. 10 perc 350 °C-on történő hevítés után a csöveket lehűtöttük és ionmentes vízzel 25 ml-re töltöttük fel. A vakpróbát teljesen azonos módon kezeltük.

Analitikai eljárások. Fe, Mn, Cu és Zn elemzésekor a fenti módon előkészített oldatot közvetlenül mértük, Ca, Mg és K elemzéséhez azonban az elszenesedett szuszpenziót hígítottuk, hogy az elemek koncentrációja a kalibrációs görbe lineáris tartományában legyen. A K meghatározást 0,2% Cs, a Ca és Mg meghatározást pedig 0,5% La jelenlétében végeztük.

Mindkét mintát 2 percig Vortex keverővel homogenizáltuk az elemzés előtt. Az elszenesedett szuszpenziók legalább 15 percig stabilak. Az oldat felszívására szolgáló csövek egy esetben sem tömődtek el az atomabszorpciós spektrofotométerben.

A Fe, Mn, Zn és Cu esetében az 5 abszorbancia érték átlagából számított mérési adatot a vakpróba abszorbanciájával korrigáltuk, mert a deutérium háttérsugárzás korrektor az elszenesedett szuszpenziók esetében nem kompenzálta teljes mértékben a vakpróba abszorbanciáját.

A méréseket minden elem esetében a vizes standard oldatokkal készített kalibrációs egyenlet alapján értékeltük.

Az eljárás alkalmazhatóságát úgy ellenőriztük, hogy kiszámítottuk a vizes oldatokban és az elszenesedett szuszpenzióban (ez utóbbiban a standard addíciós módszerrel) mért kalibrációs egyenletek meredekségének (S analitikai érzékenysége) hányadosát. Ez utóbbi valamennyi esetben gyakorlatilag egyenlő volt eggyel, ami igazolta, hogy nem lépett fel zavaró mátrix-hatás.

Eredmények

Az 1. táblázat a vizsgált elemek kalibrációs egyenleteit és analitikai paramétereit foglalja össze. Az NBS standard minta (Orchard Leaves SRM 1571) elemzési adatait előző közleményünkben részletesen ismertettük [3]. Megállá-

1. táblázat

A kalibrációs egyenesek egyenletei és az analitikai módszer jellemző adatai

| Elem | Ca | Mg | K | Fe | Cu | Mn | Zn |
|--|--|--|--|---|--|--|--|
| Koncentrációtartomány c (mg/l) | 0--4 | 0--0,4 | 0--2 | 0--2,5 | 0--0,4 | 0--1,5 | 0--0,8 |
| Kalibrációs egyenlet* $y = b \cdot c$ | $(0,215 + \underline{+0,006}) \cdot c$ | $(0,660 + \underline{+0,017}) \cdot c$ | $(0,220 + \underline{+0,005}) \cdot c$ | $(0,0230 + \underline{+0,001}) \cdot c$ | $(0,254 + \underline{+0,014}) \cdot c$ | $(0,0682 + \underline{+0,0015}) \cdot c$ | $(0,210 + \underline{+0,008}) \cdot c$ |
| Korrelációs koefficiens | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9996 | 0,9994 | 0,9999 | 1,000 |
| Átlagos maradék standard deviáció \overline{s}_r (%) | 0,94 | 1,05 | 0,74 | 2,2 | 2,3 | 1,1 | 0,69 |
| Kimutatási határ CL^{**} (K = 3) (mg/l) | 0,08 | 0,005 | 0,02 | 0,13 | 0,015 | 0,05 | 0,034 |

*Megbízhatósági határ 95%.

**A kimutatási határt az IUPAC ajánlása szerint és 99%-os valószínűségi szintnek megfelelően fejeztük ki.

2. táblázat

A vizsgált élelmiszerek és takarmányok összetétele, szárazanyagra vonatkoztatva

| Termék | Fehérje | Zsír | Szénhidrát (%) | Rost | Hamu |
|---------------|---------|------|----------------|------|------|
| Széna | 13 | 2,9 | 46 | 30 | 7,8 |
| Fenyőtű | 9,1 | 7,1 | 56 | 24 | 3,4 |
| Rozsliszt | 12 | 2,2 | 77 | 9,1 | — |
| Kukoricaliszt | 8,8 | 2,9 | 87 | 0,81 | 0,91 |
| Búzaliszt | 11 | 1,1 | 87 | 0,45 | 0,41 |
| Szójaliszt | 51 | 1,0 | 41 | 2,5 | 6,5 |

pítottuk, hogy a mérési adatok a 95%-os valószínűségi szinten megegyeznek az NBS bizonylat értékeivel. A mérések relatív standard deviációja 2-3% volt. Ezek az elemzési eredmények igazolták, hogy az elszénesített szuszpenzió alakjában előkészített minták kielégítően homogének.

Különböző tulajdonságú és összetételű minták elemzése. Az NBS standard mintával végzett mérések után az elszénesített szuszpenziós előkészítést különböző anyagok elemzésénél alkalmaztuk, mint például: búza, rozs, kukorica és szójaliszt, fenyőtű és széna. A fenti anyagok általános összetételét a 2. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy ezek három csoportba oszthatók a főbb szerves összetevőik alapján. A gabonalisztek szénhidráttartalma nagy, a szójaliszt nagy fehérjetartalmú, a szénának és fenyőtűnek pedig a rosttartalma nagy.

A minták előkészítését és az elemzést az előbbieket szerint végeztük. Mátrixhatást ezeknél az anyagoknál nem észleltünk és az elemzési adatokat a kalibrációs egyenesek alapján értékeltük.

A 3. táblázatban a Ca, Mg és K, a 4. táblázatban pedig a Fe, Mn, Zn és Cu elemzési adatait foglaltuk össze. Feltüntettük a relatív standard deviációkat is, a 95%-os valószínűségi szinten ($s_r\%$).

A vizsgált elemek koncentrációja a mintákban széles tartományban változik. A koncentrációtartomány a legkisebb — fél nagyságrend — a Mg esetében és a legnagyobb — egy nagyságrend — a Ca esetében.

A relatív standard deviáció 5% nagyságrendű vagy kisebb, ami jó megbízhatósági határnak felel meg. Ez egyúttal ismét igazolja, hogy az előkészítési módszer megfelelően homogén mintát állít elő.

3. táblázat

A vizsgált anyagok Ca, Mg és K tartalmára vonatkozó mérési adatok

| Termék | Minták száma | Ca $\bar{c}(\%)$ | $s_r(\%)$ | Mg $\bar{c}(\%)$ | $s_r(\%)$ | K $\bar{c}(\%)$ | $s_r(\%)$ |
|---------------|--------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|--------------------|-----------|
| Széna | 5 | 1,35 \pm 0,11* | 6,6 | 0,271 \pm 0,004* | 1,2 | 3,00 \pm 0,05* | 1,4 |
| Fenyőtű | 5 | 0,501 \pm 0,010 | 1,6 | 0,150 \pm 0,003 | 1,6 | 0,418 \pm 0,021 | 4,0 |
| Rozsliszt | 5 | 0,113 \pm 0,007 | 5,0 | 0,143 \pm 0,004 | 2,3 | 0,420 \pm 0,008 | 1,5 |
| Kukoricaliszt | 5 | 0,0911 \pm 0,0026 | 2,3 | 0,116 \pm 0,002 | 1,6 | 0,332 \pm 0,009 | 2,2 |
| Búzaliszt | 5 | 0,0912 \pm 0,0048 | 4,2 | 0,145 \pm 0,004 | 2,2 | 0,428 \pm 0,011 | 2,1 |
| Szójaliszt | 5 | 0,579 \pm 0,011 | 1,5 | 0,306 \pm 0,013 | 3,4 | 2,47 \pm 0,02 | 0,7 |

*A hibák 95% valószínűségi szintnek felelnek meg.

4. táblázat

A vizsgált anyagok Fe, Cu, Mn és Zn tartalmára vonatkozó mérési adatok

| Termék | Minták száma | Fe | | Cu | | Mn | | Zn | |
|---------------|--------------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | | $\bar{c}(\text{g/g})$ | $s_r(\%)$ | $\bar{c}(\text{g/g})$ | $s_r(\%)$ | $\bar{c}(\text{g/g})$ | $s_r(\%)$ | $\bar{c}(\text{g/g})$ | $s_r(\%)$ |
| Széna | 5 | 182 \pm 14* | 6,2 | 10,6 \pm 0,8* | 6,1 | 36,4 \pm 2,7 | 6,0 | 39,8 \pm 1,2* | 2,4 |
| Fenyőtű | 5 | 93,5 \pm 3,5 | 3,0 | 2,50 \pm 0,14 | 4,5 | 27,9 \pm 1,4 | 4,0 | 10,2 \pm 0,8 | 6,3 |
| Rozsliszt | 5 | 71,6 \pm 3,1 | 3,5 | 6,37 \pm 1,10 | 5,4 | 17,6 \pm 1,2 | 5,5 | 34,5 \pm 1,3 | 3,0 |
| Kukoricaliszt | 5 | 26,7 \pm 2,8 | 5,4 | 2,53 \pm 0,21 | 6,7 | 7,65 \pm 0,46 | 4,8 | 16,2 \pm 0,6 | 3,0 |
| Búzaliszt | 5 | 49,0 \pm 2,2 | 3,6 | 5,57 \pm 0,18 | 2,6 | 44,9 \pm 1,4 | 2,5 | 25,5 \pm 1,4 | 4,4 |
| Szójaliszt | 5 | 171 \pm 13 | 4,7 | 22,0 \pm 1,2 | 4,5 | 37,2 \pm 0,9 | 1,3 | 53,5 \pm 2,3 | 3,5 |

*A hibák 95% valószínűségi szintnek felelnek meg.

A módszer pontosságának további ellenőrzése céljából valamennyi elem és vizsgálati anyag esetében visszanyerési próbát is végeztünk oly módon, hogy elemzési bizonylattal rendelkező növényi terméket, mint pl. az NBS SRM N^o 1571 "Orchard Leaves" mintát adtunk a vizsgálati anyaghoz.

Az 5. táblázatban a széna minták Mn és Zn tartalmának meghatározásához végzett visszanyerési kísérletek adatait részleteztük. Az első két oszlop a széna minta és standard minta mennyiségét tartalmazza, a harmadik és negyedik oszlop az elemzési adatok, ill. a bizonylat alapján számított fém mennyiségét. A két mennyiség összegét kivonva a keverék elemzési adataiból, megkapjuk a visszanyert mennyiséget. Az utolsó oszlopban feltüntetett visszanyerési % adatokból látható, hogy az elemzések pontossága teljesen kielégítő.

A 6. és 7. táblázatban a Ca, Mg, ill. a Fe, Mn, Zn és Cu visszanyerési adatait és öt minta középértékét tüntettük fel. Látható, hogy a visszanyerés 95--100%-os, ami igazolja a módszer pontosságát és gyakorlati alkalmazhatóságát.

Grafít kemencében végzett elemzések. Az előbbieken ismertetett minta-előkészítési eljárást 1 µg/g alatti ultranyomelem meghatározásakor is alkalmaztuk. A National Bureau of Standards SRM 1571 Orchard Leaves, SRM 1567 Wheat flour, SRM 1566 Oyster Tissue, SRM 1577a Bovine Liver és SRM 1575 Pine Needles mintáinak Pb és Cd tartalmát határoztuk meg grafít kemencében.

A mintaelőkészítés után az elszenesített szuszpenziót esetenként ionmentes vízzel 25 ml-re hígítottuk. A 8. táblázat a grafítkemence hőmérséklet programját foglalja össze. A 9. táblázat a Pb és Cd 0,3%-os kénsavas oldataival készült kalibrációs egyenleteket és analitikai paramétereiket tartalmazza.

Értékelés

A Pb-meghatározás eredményeit a 10. táblázatban tüntettük fel. A standard deviáció ($s_r\%$) és a relatív hiba (e%) adatokon kívül, az elszenesített szuszpenzióban és az ugyanolyan hígítású oldatban végzett Pb elemzés analitikai érzékenységének aránya szintén szerepel a táblázatban.

A deutérium háttérsugárzás korrekort minden esetben használtuk a nem specifikus zavaróhatások kiküszöbölése céljából.

A "Bovine Liver" és "Oyster Tissue" minták esetében az analitikai érzékenységek aránya viszonylag kicsi (0,6 körül) és ezért a méréseknél a standard addíciós módszert alkalmaztuk. A "Pine Needles" esetében hasonlóképpen

5. táblázat

Mn és Zn visszanyerési mérések adatai széna elemzésekor

| Mn: 36,4 \pm 2,7 g/g | | | | | SRM 1571: Mn 91 \pm 4 g/g | | |
|------------------------|-----------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--|--------------|
| Fém tartalom | | | | | | | |
| Széna | SRM anyag | Elemzési eredmény alapján | Hozzáadott standard mintában | Összes | Talált összes | Hozzáadott standard mintának megfelelő mennyiség | Visszanyerés |
| (g) | (g) | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (%) |
| 0,1591 | 0,0998 | 5,80 $\times 10^{-3}$ | 9,08 $\times 10^{-3}$ | 1,49 $\times 10^{-2}$ | 1,49 $\times 10^{-2}$ | 9,10 $\times 10^{-3}$ | 100 |
| 0,1495 | 0,1494 | 5,45 $\times 10^{-3}$ | 1,36 $\times 10^{-2}$ | 1,90 $\times 10^{-2}$ | 1,83 $\times 10^{-2}$ | 1,28 $\times 10^{-2}$ | 94,5 |
| 0,1514 | 0,1456 | 5,51 $\times 10^{-3}$ | 1,32 $\times 10^{-2}$ | 1,87 $\times 10^{-2}$ | 1,89 $\times 10^{-2}$ | 1,34 $\times 10^{-2}$ | 101 |
| 0,2456 | 0,2467 | 8,95 $\times 10^{-3}$ | 2,24 $\times 10^{-2}$ | 3,13 $\times 10^{-2}$ | 3,28 $\times 10^{-2}$ | 2,38 $\times 10^{-2}$ | 106 |
| 0,2452 | 0,2427 | 8,93 $\times 10^{-3}$ | 2,21 $\times 10^{-2}$ | 3,10 $\times 10^{-2}$ | 3,13 $\times 10^{-2}$ | 2,23 $\times 10^{-2}$ | 101 |
| Zn: 39,8 \pm 1,2 g/g | | | | | SRM 1571: Zn 25 \pm 3 g/g | | |
| Fém tartalom | | | | | | | |
| Széna | SRM anyag | Elemzési eredmény alapján | Hozzáadott standard mintában | Összes | Talált összes | Hozzáadott standard mintának megfelelő mennyiség | Visszanyerés |
| (g) | (g) | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (%) |
| 0,1591 | 0,0998 | 6,33 $\times 10^{-3}$ | 2,50 $\times 10^{-3}$ | 8,83 $\times 10^{-3}$ | 8,79 $\times 10^{-3}$ | 2,46 $\times 10^{-3}$ | 98,4 |
| 0,1495 | 0,1494 | 5,94 $\times 10^{-3}$ | 3,73 $\times 10^{-3}$ | 9,67 $\times 10^{-3}$ | 9,29 $\times 10^{-3}$ | 3,72 $\times 10^{-3}$ | 99,8 |
| 0,2371 | 0,1516 | 9,44 $\times 10^{-3}$ | 3,79 $\times 10^{-3}$ | 1,32 $\times 10^{-2}$ | 1,33 $\times 10^{-2}$ | 3,91 $\times 10^{-3}$ | 103 |
| 0,2481 | 0,1433 | 9,87 $\times 10^{-3}$ | 3,58 $\times 10^{-3}$ | 1,34 $\times 10^{-2}$ | 1,34 $\times 10^{-2}$ | 3,53 $\times 10^{-3}$ | 98,6 |
| 0,2443 | 0,1456 | 9,72 $\times 10^{-3}$ | 3,64 $\times 10^{-3}$ | 1,34 $\times 10^{-2}$ | 1,31 $\times 10^{-2}$ | 3,46 $\times 10^{-3}$ | 95,0 |

6. táblázat

Ca, Mg és K visszanyerési mérések adatai

| | Széna | | Fenyőtű | | Rozsliszt | | Kukoricaliszt | | Búzaliszt | | Szójaliszt | |
|----|-------|-------------|---------|-------------|-----------|-------------|---------------|-------------|-----------|-------------|------------|-------------|
| | R% | $\bar{R}\%$ | R% | $\bar{R}\%$ | R% | $\bar{R}\%$ | R% | $\bar{R}\%$ | R% | $\bar{R}\%$ | R% | $\bar{R}\%$ |
| Ca | 94,9 | 97,2 | 101 | 96,5 | 101 | 105 | 103 | 103 | 94,1 | 96,0 | 91,2 | 95,9 |
| | 96,3 | | 95,3 | | 107 | | 97,5 | | 95,0 | | 95,1 | |
| | 98,3 | | 94,5 | | 107 | | 105 | | 94,0 | | 97,1 | |
| | 98 | | 93,4 | | 100 | | 109 | | 100 | | 101 | |
| | 98,5 | | 98,3 | | 110 | | 101 | | 96,7 | | 95,1 | |
| Mg | 94,4 | 96,2 | 97,0 | 96,0 | 95,2 | 95,0 | 96,3 | 96,1 | 95,3 | 94,7 | 94,4 | 95,3 |
| | 97,6 | | 94,5 | | 94,8 | | 98,0 | | 95,0 | | 93,4 | |
| | 95,2 | | 97,1 | | 93,6 | | 95,4 | | 93,8 | | 96,6 | |
| | 97,2 | | 95,1 | | 94,3 | | 96,0 | | 94,8 | | 95,7 | |
| | 96,4 | | 96,2 | | 97,1 | | 94,7 | | 94,4 | | 96,1 | |
| K | 100 | 97,6 | 103 | 99,5 | 101 | 103 | 104 | 99,9 | 105 | 105 | 106 | 102 |
| | 98,4 | | 96,6 | | 108 | | 100 | | 103 | | 96,6 | |
| | 97,8 | | 95,9 | | 103 | | 96,7 | | 106 | | 101 | |
| | 96,7 | | 103 | | 106 | | 99,1 | | 108 | | 104 | |
| | 94,9 | | 99,2 | | 97 | | 99,8 | | 103 | | 103 | |

7. táblázat

Fe, Cu, Mn és Zn visszanyerési mérések adatai

| | Széna | | Fenyőtű | | Rozsliszt | | Kukoricaliszt | | Búzaliszt | | Szójaliszt | |
|----|-------|------|---------|------|-----------|------|---------------|------|-----------|------|------------|------|
| | R% | R̄% | R% | R̄% | R% | R̄% | R% | R̄% | R% | R̄% | R% | R̄% |
| Fe | 99,4 | 102 | 94,6 | 96,3 | 94,7 | 98,5 | 93,6 | 95,4 | 93,7 | 96,5 | 104 | 100 |
| | 104 | | 96,0 | | 98,1 | | 96,1 | | 96,9 | | 98,8 | |
| | 109 | | 97,8 | | 97,6 | | 95,3 | | 94,4 | | 97,4 | |
| | 99,7 | | 98,0 | | 101 | | 98,6 | | 101 | | 97,1 | |
| | 97,2 | | 95,2 | | 101 | | 93,6 | | 96,4 | | 103 | |
| Cu | 100 | 96,2 | 99,2 | 104 | 100 | 99,4 | 96,1 | 103 | 106 | 104 | (118) | 102 |
| | 94,4 | | 109 | | 95,1 | | 100 | | 103 | | 107 | |
| | 95,0 | | 106 | | 95,0 | | 100 | | 102 | | 98,5 | |
| | 95,1 | | 101 | | 102 | | 110 | | 110 | | 100 | |
| | 96,7 | | 104 | | 105 | | 108 | | 100 | | 103 | |
| Mn | 100 | 100 | 94,5 | 97,4 | 95,3 | 98,3 | 97,6 | 96,3 | 95,4 | 97,9 | 96,1 | 97,9 |
| | 94,5 | | 97,3 | | 101 | | 96,0 | | 99,0 | | 97,1 | |
| | 101 | | 100 | | 100 | | 97,0 | | 101 | | 96,3 | |
| | 106 | | 96,3 | | 100 | | 95,4 | | 98,5 | | 103 | |
| | 101 | | 97,0 | | 95,1 | | 95,5 | | 95,6 | | 96,8 | |
| Zn | 98,4 | 98,9 | 99,5 | 97,9 | 102 | 101 | 97,0 | 101 | 96,7 | 99,4 | 99,5 | 99,4 |
| | 99,8 | | 99,5 | | 95,3 | | 96,4 | | 95,3 | | 96,1 | |
| | 103 | | 92,3 | | 102 | | 106 | | 102 | | 94,3 | |
| | 98,6 | | 98,3 | | 104 | | 103 | | 103 | | 101 | |
| | 95,0 | | 100 | | 103 | | 101 | | 100 | | 106 | |

8. táblázat

Pb és Cd meghatározás hőmérséklet programja elszénesített szuszpenzióban,
PE 503 és MGA 500 grafit csőben;
befecskendezett mennyiség 20 μ l (As 1 automatikus mintavevővel)*

| | Hőmérséklet ($^{\circ}$ C) | | Fűtési idő (s) | | Állandó hő- mérsékleten tartás ideje (s) | |
|-----------------|--------------------------------|------|-------------------|----|---|----|
| | Cd | Pb | Cd | Pb | Cd | Pb |
| 1. Szárítás | 100 | 100 | 10 | 10 | 30 | 30 |
| 2. Elszénesítés | 350 | 800 | 15 | 15 | 40 | 40 |
| 3. Porlasztás | 2100 | 2300 | 1 | 1 | 5 | 5 |
| 4. Tisztítás | 2600 | 2600 | 1 | 1 | 3 | 3 |

*Megjegyzés: Az öblítő gáz: argon; abszorbanciamérés csúcsmagasság alapján.
Porlasztás alatt a belső áramlást leállítjuk.

9. táblázat

A kalibrációs egyenesek egyenletei és az analitikai módszer jellemző adatai
Pb és Cd meghatározás esetén

| Elem | Pb | Cd |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Koncentrációtartomány c (mg/l) | 0--20 | 0--2 |
| Kalibrációs egyenlet* $y = b \cdot c$ | $(6,71 \pm 0,065) \times 10^{-3} c$ | $(70,59 \pm 1,37) \times 10^{-3} c$ |
| Korrelációs koefficiens | 0,9999 | 0,9994 |
| Átlagos maradék standard deviáció \bar{S}_r (%) | 1,65 | 2,60 |
| Kimutatási határ CL^{**} mg/l (K = 3) (mg/l) | 0,87 | 0,083 |

*Megbízhatósági határ 95%.

**A kimutatási határt a IUPAC ajánlása szerint és 99%-os valószínűségi szintnek megfelelően fejeztük ki.

10. táblázat

Pb tartalom meghatározása standard mintákban

| Termék | MBS ($\mu\text{g/g}$) | Minták száma | \bar{c} ($\mu\text{g/g}$) | s_r (%) | e (%) | $\frac{s_{\text{SRM}}}{s_{\text{vak}}}$ ** |
|--|----------------------------|-----------------|----------------------------------|--------------|----------|--|
| NBS-SRM 1577a Bovine liver | 0,135 \pm 0,015 | 5 | 0,136 \pm 0,007* | 3,37 | +0,74 | 0,66 |
| NBS-SRM 1566 Oyster Tissue | 0,48 \pm 0,04 | 5 | 0,477 \pm 0,024 | 3,48 | +0,63 | 0,59 |
| NBS-SRM 1575 Pine Needles hígítás 1 : 20 | 10,8 \pm 0,5 | 5 | 10,91 \pm 0,53 | 3,38 | +1,0 | 0,93 |
| NBS-SRM 1571 Orchard Leaves hígítás 1 : 20 | 45 \pm 3 | 5 | 46,27 \pm 1,24 | 1,86 | +2,82 | 1,02 |

*A hibák a 95% valószínűségi szintnek felelnek meg.

**Az elszuszpenzióztott szuszpenzióban és a vakpróbában ugyanolyan hígítás esetén a végzett Pb meghatározás analitikai érzékenységének hányadosa.

jártunk el, mert a 0,93 érzékenység-arány nem elég nagy és a kalibrációs egyenes közvetlen használata nem szolgáltatott volna kielégítően pontos eredményt. Az "Orchard Leaves" esetében viszont az arány 1,02 és így az eredményeket a kalibrációs egyenes alapján számítottuk.

A mérési eredményből a vakpróba értékét kivontuk, ha az — a 95%-os valószínűségi szinten — statisztikusan különbözött nullától.

A 10. táblázatból látható, hogy a Pb-ra vonatkozó analitikai eredmények igen jók, a mérések szórása 2-3,5%, pontossága 1-3%.

A 11. táblázat a Cd meghatározásra vonatkozó adatokat tartalmazza.

A kalibrációs egyenesek meredekségének aránya csak a búzaliszt esetében kisebb, mint egy. Ez utóbbi esetben a mintát a kezdeti 25 ml-re történő feltöltés után nem hígítottuk tovább. Ennél az elemzésnél a standard addíciós módszert alkalmaztuk. A többi minta esetében a szuszpenziót mérés előtt hígítottuk a táblázatban feltüntetett arányban és ezekben az esetekben az eredményeket a kalibrációs egyenes alapján számítottuk, mert a meredekség aránya gyakorlatilag egy. A vakpróba értékét ezúttal is kivontuk a mérési

11. táblázat

Cd tartalom meghatározása standard mintákban

| Termék | NBS ($\mu\text{g/g}$) | Minták száma | \bar{c} ($\mu\text{g/g}$) | s_r (%) | e (%) | $\frac{s_{\text{SRM}}}{s_{\text{vak}}}$ ** |
|---|----------------------------|-----------------|----------------------------------|--------------|----------|--|
| NBS-SRM 1567 Wheat Flour | 0,032 \pm 0,007 | 5 | 0,0305 \pm 0,0026* | 5,89 | -4,69 | 0,92 |
| NBS-SRM 1571 Orchard Leaves hígítás 1 : 5 | 0,11 \pm 0,01 | 5 | 0,114 \pm 0,008 | 5,02 | +3,64 | 0,98 |
| NBS-SRM 1577a Bovine Liver hígítás 1 : 10 | 0,44 \pm 0,06 | 5 | 0,458 \pm 0,019 | 2,92 | +4,05 | 0,99 |
| NBS-SRM 1566 Oyster Tissue hígítás 1 : 50 | 3,5 \pm 4 | 5 | 3,59 \pm 0,21 | 4,1 | +2,4 | 1,01 |

*A hibák a 95% valószínűségi szintnek felelnek meg.

**Az elszénesített szuszpenzióban és a vakpróbában ugyanolyan hígítás esetén a végzett Cd meghatározás analitikai érzékenységének hányadosa.

eredményekből, ha az előbbi statisztikusan különbözött nullától a 95%-os valószínűségi szinten. A háttérsugárzási korrektort csak a búzaliszt esetében használtuk.

A mérések szórása (3–6%) nagyobb és pontossága (2,5–5%) kisebb, mint az Pb meghatározáskor. Meg kell jegyezni azonban, hogy a vizsgált anyagok Pb tartalma 0,1–45 $\mu\text{g/g}$ között volt, a Cd tartalom pedig 0,032–3,5 $\mu\text{g/g}$ között változott.

A fenti eredmények alapján igazoltnak tűnik, hogy az ismerttetett mintaelőkészítési módszer egyaránt kielégítő mindenfajta szilárd szervesanyag esetében és ezért vizsgálatainkat további nyomelemek elemzésére kívánjuk kiterjeszteni mind a ppm, mind a ppb koncentrációtartományban.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerző a szilárd szerves minták Ca, Mg, K, Fe, Zn, Mn, Pb, Cu és Cd tartalmának új mintaelőkészítő eljárást követő atomabszorpciós spektrofotometriás meghatározását ismerteti. A javasolt előkészítési eljárás során a mintát konc. kénsavval elszenesíti és az elszenesített szuszpenziót elemzi. A módszer alkalmazhatóságát különböző NBS standard minták analízisével igazolta. Különböző anyagok elemzésénél visszanyerési kísérlettel ellenőrizte a módszer megbízhatóságát.

SUMMARY

The Ca, Mg, K, Fe, Zn, Mn, Cu, Pb and Cd content of solid organic matters was determined by atomic absorption spectrophotometry following a new sample pretreatment. The latter consisted in the preparation of a carbonaceous slurry with cons. sulphuric acid. The suspension was directly analyzed. The applicability of the method was controlled with analysis of NBS standard materials. Recovery tests were used to control the reliability of the analysis of various materials.

IRODALOM

1. T. I. Gorsuch: Destruction of Organic Matter, Pergamon Press, Inc., New York (1970).
2. F. Fagioli, S. Landi, G. Lucci: Ann. Chim., 72, 63 (1982).
3. Fagioli, F., Landi, S., Garai T.: Kémiai Közlemények, 61, 95 (1984).

Az Olasz--Magyar Elektrokémiai Kollokvium
előadásait fordította:

Garai Tibor

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

NITROGÉNTARTALMÚ KÖZEPES TAGSZÁMÚ SZILACIKLÁNOK II. SZERKEZET ÉS FIZIKAI TULAJDONSÁGOK

VALERIJ MIHAJLOVICS DJAKOV, GRIGORIJ IVANOVICS ORLOV,
HENCSEI PÁL¹

(Elemorganikus Vegyületek Kémiaja és Technológiája Állami Tudományos
Kutató Intézet (GNIHTEOSZ), Moszkva;
¹Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszék)

Előző közleményünkben [1] áttekintést adtunk a nitrogéntartalmú közepes tagszámú szilaciklánok előállítási módszereiről, kémiai tulajdonságaikról és alkalmazási lehetőségeikről. Jelen munkánkban a szilaza-ciklánok szerkezetével és fizikai tulajdonságaikkal kapcsolatos eddigi munkákat kívánjuk áttekinteni és összefoglalóan értékelni.





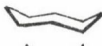





A kis (3-4 tagú) és a szokásos (5-7 tagú) gyűrűtől eltérően a szilícium közepes gyűrűi több jellemző tulajdonsággal rendelkeznek. Elsőként kell említeni a különleges geometriát, amely sem az alifás, sem a klasszikus gyűrűs és heterociklikus rendszerek kémiájában nem található. A legegyszerűbb nyolc-tagú gyűrűk esetén elméletileg tíz konformer létezése lehetséges (1. táblázat) [2--6]. Ezeket a vegyületeket a megnövelt konformációs energia jellemzi, amelyet az úgynevezett intramolekuláris összenyomottság (Coup szerint közelségi effektus) okoz, és ennek következtében megjelenik az egymással kapcsolatban nem lévő gyűrűs atomok transz- és intramolekuláris kölcsönhatása. A feszültségnek ez a nem klasszikus formája jellemző a közepes gyűrűkre, és az elsőként leíró kutató tiszteletére "Prelog"-feszültségnek nevezték [7--9]. Valószínűleg éppen ezért a kutatók különleges figyelmét vonta magára az egymással szemben elhelyezkedő nitrogén- és szilíciumatomokat tartalmazó szerkezet.

1. A gyűrű geometriája és a transzannuláris kölcsönhatások

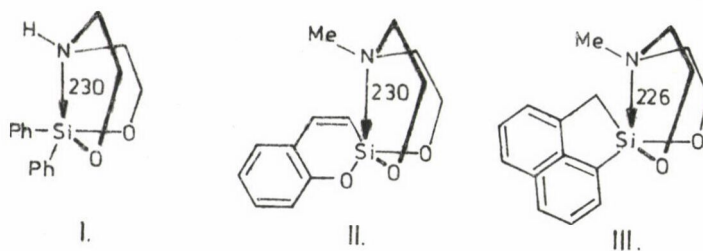
A szilatránok különleges fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságai miatt a szilazaciklánok alapvető szerkezeti vizsgálatát röntgenszerkezeti elemzés segítségével a monociklikus származékaikon -- az 1,3,6,2-dioxaza-szi-

1. táblázat

A nyolctagú gyűrűk szimmetrikus konformációi, jelölésük és
csoportszimmetriájuk

| Sor- szám | Elnevezés | A gyűrű geometriája | Szimmetria- csoport |
|--------------|----------------------------|---|------------------------|
| 1 | Kád-szék (KSz) |  | C_3 |
| 2 | Csavart kád-szék (CsKSz) |  | C_2 |
| 3 | Csavart szék-szék (CsSzSz) |  | D_2 |
| 4 | Korona (Ko) |  | D_{4d} |
| 5 | Szék-szék (SzSz) |  | C_{2v} |
| 6 | Kád-kád (KK) |  | D_{2d} |
| 7 | Csavart kád (Csk) |  | S_4 |
| 8 | Kád (K) |  | D_{2d} |
| 9 | Szék (hosszú) (HSz) |  | C_{2h} |
| 10 | Csavart szék (CsSz) |  | C_{2h} |

locinokon [10--20] és a szilokánokon [21, 22] végezték el. A szilatránokhoz hasonlóan a szilazocinoknak is először penta-koordinációs szilíciumatomot és $Si \leftarrow N$ transzannuláris kötést tartalmazó szerkezetet tulajdonítottak [23--25]. Azonban már az első kísérleti adatok azt mutatták, hogy nincs határozott donor--akceptor kapcsolat a nitrogén- és a szilíciumatom közt [13, 26--28]. Ezt követően Daly és Sanz [10], valamint Djacsenko és munkatársai [11, 12] a (I)--(III) molekulák röntgenszerkezeti adatait közölték, ezekben a molekulákban a szilíciumatom pentakoordinációs szerkezetű, mivel a $Si...N$ távolság lényegesen kisebb, mint a van der Waals rádiuszai összessége (lásd 1. ábra).

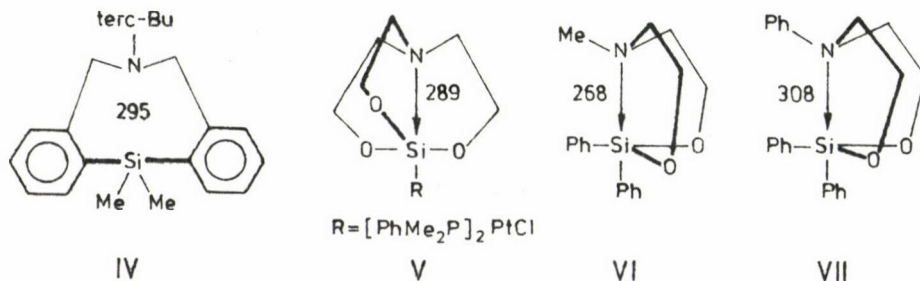


1. ábra

A szilocingyűrű konformációját azonban ezekben a munkákban nem tárgyalják. A 7,12-dibenzo-1,5-szilazocin (IV) szerkezetének tanulmányozásakor Paton és munkatársai [21] rámutattak arra, hogy a központi nyolctagú gyűrű egy torzult kád-kád konformációt mutat (lásd 1. táblázat 6. sor), de a Si...N távolság értéke 295 pm, ami a köztük lévő igen gyenge kölcsönhatásnak felel meg. Ebben a vegyületben még a szilíciumatom tetraéderes konfigurációjának bizonyos mértékű torzulását észlelték a trigonális bipiramisos szerkezet irányába.

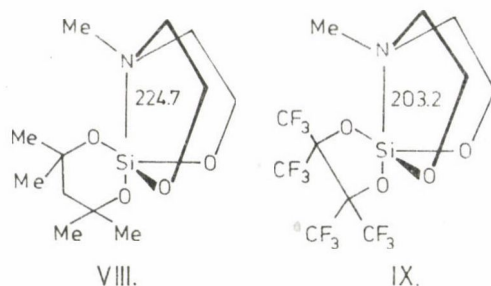
Érdekes, hogy a bisz-((dimetilfenil)-foszfino)-klórplatina-szilatrán komplex (V) molekula esetén a Si...N távolság az előbbi molekulához hasonló: 289 pm, az NC_3 -csoport planáris konfigurációt mutat, a PtSiO_3 -csoport pedig tetraéderest [16, 20]. Ebben az esetben a szerzők egyértelműen azt a következtetést vonják le, hogy az (V) molekulában egyáltalán nincsen Si \leftarrow N kötés (lásd 2. ábra).

Francia kutatók a szilazocinok foszfor-analógjai $\text{RP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}^1$ molekulaszervezetének és tulajdonságainak vizsgálatánál általában kijelentik, hogy a közepes gyűrűk híd-atomjai távolságának a van der Waals sugarak



2. ábra

összegénél kisebbre csökkenése az $M \leftarrow N$ transzannuláris kötés jelenlétének bizonyítéka [31], ezt azonban óvatosan kell kezelni, mivel a közepes gyűrűket általában jellemzi az "intramolekuláris összenyomottság" [7--9]. Hendrickson [2] számításai, valamint Anet és munkatársai [4--6] munkája alapján a nyolctagú gyűrűk esetén energetikailag a legmegfelelőbbek a kád-szék és a szék-szék vagy korona konformációk (lásd 1. táblázat 1., 5., 4. sor). A szilazocinokban a nyolctagú gyűrű konformációját elsőnek Kemme és munkatársai [14] vizsgálták 1980-ban. A röntgenszerkezetmeghatározások alapján a szilazaciklánok térbeli szerkezetének vizsgálata azt mutatta, hogy kristályos állapotban a tanulmányozott vegyületek molekuláinak többsége szék-szék vagy kád-szék konformációban létezik, noha több olyan példa ismert, ahol a deformált kád alak valósul meg (2. táblázat). Azonban mind a gyűrűk geometriáját, mind a $Si \dots N$ távolságot nagyobb mértékben határozza meg a nitrogénatomon lévő szubsztituens minősége, mint a szilíciumatomon lévőé [14]. Minden esetben, amikor a kád-kád forma energetikailag nem kielégítő konformációját magyarázzák, a szerzők nem veszik figyelembe, hogy ezek a vegyületek a tömörebb kád-szék formában is létezhetnek, és nem vizsgálják a kölcsönhatásban lévő gyűrűs atomok (C_4 és C_8) intraannuláris taszító $H \dots H$ hatását. Dreiling modelljei azt mutatják, hogy figyelembe véve ezen meghatározó kölcsönhatásokat, a közepes gyűrűk szerkezetét az (I)–(IV) molekulák konformációját a $Si \dots N$ axiális tengely mentén korona vagy szék-szék formájában lehet elképzelni. Ugyanezen ok miatt nem meggyőzőek a szilazocin molekulák konformációs elemzésének eredményei, amelyeket Kupče ismertett [29]. Kupče a szilazocineknél az alapvető szerepet a kád-szék-2,4 és a szék-szék konformáció stabilizálódásában a $Si \leftarrow N$ transzannuláris kötésnek tulajdonítja. Ennek alapján azonban nem lehet megmagyarázni a (IV) molekula stabilizálódását torzított kád-kád formájában, és még inkább megmagyarázhatatlan ugyanezen konformáció létezése az N-terc-butil-dibenzo-azocin [30] és dibenzo-szilocin [22] molekulák esetében vagy a kád-szék és korona formák megvalósulása, kristályos állapotban, valamint a foszfazocinok [31] és a trioxofoszfokánok [32] oldataiban. Ugyancsak nem tisztázottak még a dioxafoszfokánok oldataiban a $KSz \rightleftharpoons KK$ konformáció egyensúlyi átalakulásának okai [33, 34], ahol nincs ilyen kölcsönhatás. Megjegyezzük, hogy Kupče [29] az OCH_2 axiális protonok "nem vegyérték kölcsönhatásának" erősödése alapján magyarázta, hogy a szilazocinok oldatában gyakorlatilag nem lép fel kád-kád konformáció. Ezen kívül megállapította, hogy a [14] munkában a (VI) vegyületre tévesen adták meg a kád-kád konformációt, ahol $r_{Si \dots N} = 268$ pm.



3. ábra

A publikált koordináta-adatok és a lapszögek értékei alapján a (VI) nyolctagú gyűrű esetében a kád-szék konformáció feltételezése a meggyőzőbb [29].

Birgele munkájában igazolta [35], hogy oldatokban a szilazocinok $KK \rightleftharpoons SzSz$ konformációs keverék formájában léteznek, amikor is a szék-szék irányába való eltolódás jellemző a nitrogénatom térfogatigényes szubsztituenseire.

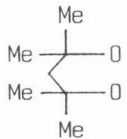
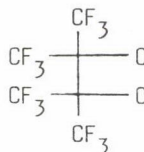

A továbbiakban a kutatók figyelme a szilazociklánok finomabb térszerkezetének tanulmányozására irányult, amikor is a megrövidült $Si...N$ távolságú molekulákat keresték. Ilyen esetben csaknem mindig pentakoordinált szilíciumatom révén alakul ki a szerkezet. Ilyen vegyületeket találtak a (VIII) és a (IX) típusú tetraoxiszila-spiro-azociklánok között [17, 18] (lásd 3. ábra).

A (VIII) molekulában a nitrogénatom a szomszédos atomok síkjától a szilícium irányába 44,7 pm-rel tolódik el és piramisos konfigurációt mutat. A szilíciumatom 21,9 pm-rel mozdul ki az ekvatoriális oxigénatomok síkjából a hattagú gyűrű irányába, az $NSiO$ szög értéke $174,1^\circ$ [17]. A (IX) molekulában a szilíciumatom konfigurációja megközelíti az ideális trigonális bipiramisét és a szilazocinok esetén igen rövid $Si...N$ távolság figyelhető meg [18]. Az $NSiO$ szög értéke $176,4^\circ$ és a szilíciumatom a (SiO_3) bipiramis ekvatoriális síkjához képest csak 8,8 pm-rel tolódik el az axiális oxigénatom irányába. A nyolctagú heterociklus kád-szék konformációjú, mivel ebben az esetben a $Si \leftarrow N$ kötés kialakulása csak a kád-szék-2,4 vagy a kád-kád-2,4 típusú konformáció esetén lehetséges. Ez a tény ismételten alátámasztja a közepes gyűrűk keletkezésének klasszikus feltételeit, amikor egy vagy több atomnak (N, O, S és egyéb) a rendszer stabilizálódása miatt invertálódnia kell, és ezáltal csökken a Prelog-feszültség is.

A legrövidebb $Si...N$ távolság (200,4 pm) az 1-szila-2,8-dioxa-5-azaciklooktán-spiro-1'-dioxokán (X) molekulában van [36] (lásd 4. ábra).

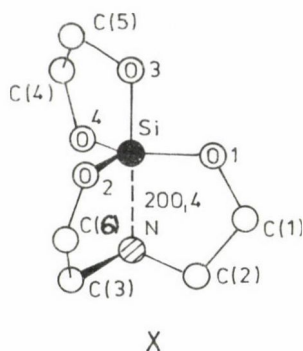
2. táblázat

Az $R_2Si(OCH_2CH_2)_2NR'$ 1,3,6,2-dioxaszilocinek röntgenszerkezeti elemzésének adatai [10–12, 14, 17, 18, 29, 36]

| R' | R ₂ | r _{Si...N} (pm) | Lapszögek, ° | | | | | | | | A gyűrű konformációja |
|------|---|-----------------------------|--------------|-----|-----|------|------|-----|-----|------|------------------------------|
| | | | Si-O | O-C | C-C | C-N | N-C | C-C | C-O | O-Si | |
| Ph | Me ₂ | 319 | -89 | +73 | -65 | +110 | -111 | +64 | -68 | +86 | SzSz (SzSz [*]) |
| t-Bu | Ph ₂ | 316 | -73 | +57 | -68 | +127 | -80 | -24 | +40 | +30 | átmeneti (KSz [*]) |
| Ph | Ph ₂ | 308 | +69 | -48 | +61 | -123 | +107 | -57 | +74 | -93 | SzSz (SzSz [*]) |
| Me | Ph ₂ | 268 | -45 | -27 | +15 | +94 | -116 | +30 | -27 | +73 | KK (KSz [*]) |
| H | Ph ₂ | 230 | +72 | +1 | -2 | -109 | +130 | -25 | +19 | -77 | KSz/SzSz |
| Me | | 230 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | nincs ^{**} |
| Me |  | 224,7 | +81 | -31 | +46 | -149 | +75 | +41 | -30 | -68 | nincs (KSz [*]) |
| Me |  | 203,2 | -79 | +18 | -39 | +150 | -73 | -34 | +16 | +90 | nincs (KSz [*]) |
| H |  | 200,4 | +84 | -23 | +40 | -153 | +78 | +35 | -16 | -89 | nincs (KSz [*]) |

^{*}A [29] munkában a konformációt a nyolctagú gyűrű közölt lapszögeinek koordinátái alapján számították ki.

^{**}A koordinátákat nem publikálták.



4. ábra

A szilíciumatom koordinációs poliédere trigonális bipiramis, az $\text{NSiO}(3)$ szög értéke $178,3^\circ$. A szilíciumatom az ekvatoriális síkból 10 pm-rel tolódik el az O(3) irányába. Minden ötagú gyűrű boríték konformációt mutat, amikor is a C(2), C(3), C(5) szénatomok síktól való eltérése 51–56 pm. Néhány szilazocin legjellemzőbb szerkezeti adatait a 2. táblázat tartalmazza.

Az azasilociklánok ellentmondásos szerkezeti adataiból és a hasonló szerkezetű azafoszocinok, azocinok és ciklooktánok adataiból az alábbi következtetések vonhatók le.

A $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ transzannuláris kötés kialakulása a $\text{H} \dots \text{H}$ és a $\text{C} \dots \text{C}$ intraannuláris taszító kölcsönhatások (az 1,3,6,2-dioxaszilocinek C_4 és C_8 atomjainál) és a szilícium-, valamint a nitrogénatom extraannuláris szubsztituensei térbeli elektroneffektusainak következménye.

A szilocin heterociklus stabilizálódása valószínűleg az általános "sztereoelektronos p-váz" keletkezésének következménye, amelyben részt vesz a nitrogén egy és az oxigén két nem-kötő elektronpárja az azocinok (azociklooktánok) " π -vázához" hasonlóan, ez analóg a pirrol és a piridin klasszikus planáris " π -vázával". Az oxigén nem-kötő elektronpárjainak bekapcsolódása a "p-váz" rendszerébe az úgynevezett "zsánér"-effektus (Verkade [37] javaslata alapján) kialakulása miatt lehetséges az $\text{M}(\text{O})_2$ és $\text{M}(\text{O})_3$ csoportokban ($\text{M} = \text{P}, \text{Si}$).

Végül pedig a szilazaciklánok anomális fizikai-kémiai tulajdonságait a NCC, a CNC és a CCO kötések szögeinek növekedésével lehet megmagyarázni, nem pedig a gyenge $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kötés jelenlétével, mint ahogy ezt Wang és munkatársai [38] tették az azabiciklo(3,3,3)undekán hidrokloridja esetén.

A röntgenszerkezeti elemzés adatainak bemutatott vizsgálata azt mutatja, hogy a közepes azaszilaciklánok szerkezetének tanulmányozása igen bonyolult és még távolról sem befejezett, és ugyanez vonatkozik a Si \leftarrow N transzannuláris kölcsönhatás jellegére is.

2. NMR spektroszkópia

A szilazaciklánok szerkezettanulmányozásának területén a legtöbb munkát a mágneses magrezonancia spektroszkópia alkalmazásával készítették. A munkák többsége az 1,3,6,2-dioxazasilocinek szerkezetvizsgálatával foglalkozott. Ezeket a munkákat az az alapötlet vezérelte, hogy bármilyen módszerrel igazolják a Si \leftarrow N transzannuláris kötés jelenlétét és ilyen módon magyarázzák meg a fizikai-kémiai tulajdonságok észlelt anomáliáit.

Az NMR adatok alapján a szilazocinek oldatokban alapvetően kád-szék és szék-szék konformációban léteznek. Ebben az esetben mindegyikük hajlamos a konformációs labilitásra, például a KSz \rightleftharpoons SzSz kölcsönös átmenetre, a heteroatomok inverziójára és a gyűrűk interkonverziójára.

2.1. Proton NMR spektrumok

Az $RR'Si(OCH_2CH_2)_2NR''$ szilazocinok (XI) CCl_4 -os oldatban felvett proton NMR spektrumainak tanulmányozásakor kezdetben azt állították, hogy ezekben a molekulákban nincs Si \leftarrow N transzannuláris kölcsönhatás [27, 28].

A (XI) vegyület spektrumában, ha $R, R' = Ph$, $R'' = Me$ (CCl_4 -ban) a CH_3N csoport protonjainak rezonanciajele 0,8 ppm-mel tolódik el a nagyobb térerő irányába az ezen csoport szokásos jeleihez képest [39]. Ezt a szilíciumatomon lévő aromás szubsztituens gyűrű áramainak hatásával magyarázzák.

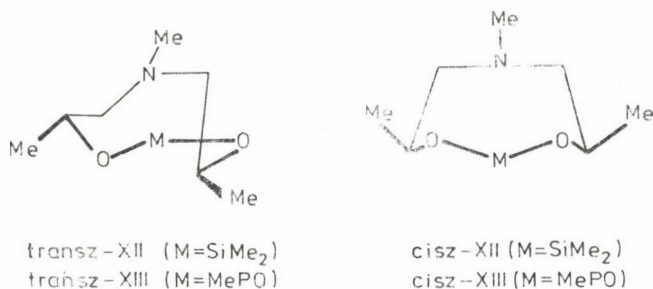
Feltételezték, hogy a spiro-szilazocinokban a szilícium szubsztituenseinek protonjelei diamágneses eltolódást mutatnak, míg a CH_3N csoport protonjai paramágnesest (2,33–2,39 ppm) a dietoxi-szilánokban és az N-metil-dietanolaminban észlelt jelhez (2,27 ppm) képest, és ezt a Si \leftarrow N kölcsönhatás váltja ki [40]. Azonban a hasonló spiroazasilocin (III) molekuláinak CCl_4 -ben felvett proton NMR spektrumai tanulmányozásakor azt a következtetést vonták le, hogy a CH_2N protonok rezonanciája a megszokott tartományban (2,32 ppm) található, és az aromás gyűrűnek a CH_3N csoportra gyakorolt árnyékoló hatása nem nagy [41]. Ebben az esetben a szerzők véleménye szerint minden fenil-szubsztituált szilazocin molekula oldatban endokonformáció alakjában fordul elő, a közeg vagy a hőmérséklet megváltoztatása nem okozza a

Si \leftarrow N kötés felszakadását, mivel a (XI) vegyület, amikor $R = \text{Ph}$, $R' = \text{H}$, $R'' = \text{CH}_3$, infravörös színképében mind oldatban, mind kristályok esetén egyetlen és szimmetrikus $\nu_{\text{Si-H}}$ elnyelési sáv figyelhető meg. Ezek az állítások nincsenek összhangban az azocinek, ciklooktánok, szilokánok, foszfokánok, szilazocinok, foszfazocinok és egyéb vegyületek különböző típusú nyolctagú gyűrűinek konformációs elemzésével foglalkozó munkákkal, amelyekben a közepes gyűrűk egyik legjellemzőbb tulajdonságaiként a konformációs labilitásukat említik [2–7, 14, 29–35].

Meggyőzőbbek az aril-szubsztituált azasilocinok ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMR spektrumaiban a kémiai eltolódások hőmérsékleti függőségének vizsgálata, amelyek lehetővé tették a $\text{KK} \rightleftharpoons \text{SzSz}$ konformációs kölcsönhatás felfedezését és létezésének megalapozását az oldatban, továbbá ezen folyamat termodinamikai jellemzőinek meghatározását [35, 42]. Igazolták, hogy az egyensúlyi állandó értékét a nitrogén- és a szilíciumatom szubsztituenseinek sztereoelektron-tulajdonságai határozzák meg. A nyolctagú gyűrű oldatban lejátszódó inverziójának részletes és mélyreható vizsgálata azt mutatta, hogy a szilíciumnál a nagyobb térfogatú szubsztituens a trigonális bipiramisban axiális helyzetet foglal el, ugyanakkor a nyolctagú gyűrűk esetében energetikai szempontból az ekvatoriális elhelyezkedés előnyösebb [29, 43]. Az axiális orientáció előnyösebb az elektronegatívabb szubsztituensek (Cl , OCH_3) számára is. A nyolctagú gyűrű létezésének konformációs körülményei és a trigonális bipiramis geometriája közti ellentmondás lényegesen befolyásolja az azasilocinok molekuláiban az izomerek közti egyensúlyt. A trigonális bipiramisban az egyensúly körülményeit a nitrogénen lévő szubsztituens térigénye határozza meg. A [29, 43] munkák szerzői azt a következtetést vonják le, hogy az összes tanulmányozott szilazocin az oldatban kád-szék és/vagy szék-szék konfigurációt mutat.

Hegyes és munkatársai [44] az NMR spektrumok és a dipólusmomentum-módszer alapján határozták meg a konformációt az N-piperidinopropil- és az N-ciklohexilpropil-szubsztituált szilazonicok oldatában, mint a szék-szék és a kád-kád közti átmeneti formát. Ebben az esetben is a szerzők a nyolctagú gyűrűk konformációs labilitásának megjelenését észlelték, mint ahogy ezt a [29, 35, 42, 43] munkákban igazolták.

Elsőként tanulmányozták a két királis centrummal (a C_4 és a C_8 atomon) rendelkező C-metil-szubsztituált azasilocinok sztereoizomériáját ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMR spektroszkópia módszerével a foszfor-analógokhoz képest, a $\text{M}(\text{OCH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ vegyületekben, ahol $\text{M} = \text{Me}_2\text{Si}$ (XII) és $\text{MeP}(\text{O})$ (XIII) [45] (lásd 5. ábra). Rámutattak arra, hogy ezek a vegyületek három diasztereomer



5. ábra

keverék formájában léteznek: eritro-izomer (RR és SS racémek) és két mezo-forma (RS és SR), ezek statisztikus eloszlása 2 : 1 : 1.

Az Anwers-Skita szabály értelmében mindkét esetben az alacsonyabb forráspontú frakció (az M csoport minőségétől függetlenül) egy viszonylag tiszta I transz-izomert (XII, M = Si és XIII, M = P) képvisel két-szék konformációban (¹H, ¹³C, ²⁹Si és ³¹P-NMR spektrumok adatai alapján). A vicinális spin-spin kölcsönhatási állandó ³J_{HCCH} elemzése és a ³J_{MOCC} erős növekedése az ugyanilyen gyűrűben nem szubsztituált szilazocinokhoz és foszfazocinokhoz képest a CH₃ szubsztituens ekvatoriális elhelyezkedésére utal. Noha a [29, 35, 42, 43] munkák szerzői azaszilocinok esetében oldatban a KK ⇌ SzSz konformerek egyensúlyi elegyének létezését igazolták, nekünk viszont preparatív gázkromatográfiás módszerrel sikerült a (XII) és a (XIII) vegyületek esetén a két egyedi diasztereomert elválasztani, és részletesen tanulmányoztuk szerkezetüket ¹H, ¹³C, ²⁹Si-NMR, infravörös és tömegspektrometriás módszerek segítségével.

A vicinális spin-spin kölcsönhatási állandók elemzése arra mutat, hogy a lapszögek és cisz-izomerek esetén a szék-szék konformáció létezését igazolják mind a szilícium (cisz-XII), mind a foszfor (cisz-XIII) heterociklusok esetén. A sztereoizomerek NMR spektrumainak adatait a 3. táblázatban foglaltuk össze.

A későbbiek során ezeket az adatokat alátámasztották a 4-metil- és 4,8-dimetil-szubsztituált 1,3,6,2-dioxaszilocinok szerkezetének széles körű vizsgálatai NMR-spektroszkópiával +30 és -90 °C hőmérsékleti határok közt [29]. Azonban ezen gyűrűk stabilizálódásának okát és a Si ← N kölcsönhatás mértékének növekedését a szokásos szilazocinoktól a C-metil-szubsztituált származékokig, a szerző igen leegyszerűsítve mutatja be. Meg kell jegyeznünk, hogy a kutatók nagy része a szilazocinok (és szilatránok) szerkezeté-

3. táblázat

A metil-szubsztituált 1,3,6,2-dioxazaszilocin (XII) és foszforanalógja (XIII) diasztereomerjei NMR spektrumainak adatai (CHCl_3 -ban)

| Vegyület | CH_3M | NCH_3 | $\delta(^1\text{H})$ (ppm) OCH | CH_2N | C-CH_3 | $^3\text{J}_{\text{HCCH}}$ (Hz) | δ váz (cm^{-1}) |
|---------------|-----------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| (XI) | 0,11 | 2,42 | 3,75 | 2,62 | — | 7,0 | 553 k |
| transz-(XII) | 0,10 | 2,40 | 3,96 | 2,42ax 2,24e | 1,12 | 2,5 6,6 6,6 10,1 | 545 gy |
| cisz-(XII) | 0,04 | 2,39 | 3,82 | 2,64ax 2,32e | 1,07 | 2,9 10,1 | 541 k 512 gy |
| transz-(XIII) | 1,32 | 2,54 | 4,53 | 2,53 | 1,12 | 2,8 8,0 4,1 8,6 | 535 k |
| cisz-(XIII) | 1,32 1,30 1,25 | 2,52 — — | 4,59ax 4,27e — | 2,82ax 2,94e — | 1,10 1,10 1,23 | 2,3 — 10,0 | — 532 k 505 k |

nek és tulajdonságaiknak összes anomáliáját általában a $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kötés hatásának tulajdonítja. Ugyanakkor a közepes gyűrűk esetén a meghatározó szerepet a gyűrűben lévő nem kötött $\text{H}\dots\text{H}$, $\text{C}\dots\text{C}$ és $\text{C}\dots\text{H}$ atomok intraannuláris taszító kölcsönhatása játssza. Így a $\text{H}\dots\text{H}$ kölcsönhatási energiát Wiberg számította ki a Morse-függvények alkalmazásával, ez $r = 190$ pm-nél 12,54 kJ/mól [46], a Prelog-feszültség energiája pedig a manxán (az atránok szén-analógja) esetén 18,95 kJ/mólt tesz ki [47]. Összehasonlításként Devillers és munkatársai [31] a $\text{P} \leftarrow \text{N}$ kölcsönhatást az azafoszocinokban 4,6 kJ/mólra értékeli, azonban May [48] legújabb adatai szerint a szilatránokban a $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kötés energiája 33,4 kJ/mól a Kupče [29, 49] által közölt 50–70 kJ/mól, illetve a Szidorkin szerinti [50] 80–90 kJ/mól érték helyett.

Larsen és Corey [51] impulzus NMR módszerrel tanulmányozták a molekuláris mozgás folyamatát a szilazocin molekulák szilárd fázisában és meghatározták a különböző típusú mozgások termodinamikai paramétereit a Bloembergen–Purcell–Pound-féle "gyenge ütközések" elmélete alapján. A CH_3 csoport reorientációját 9,8 kJ/mól aktiválási energia-értéknek veszik, magáét a molekuláét -92,4 kJ/mólnak, és 26,04 kJ/mól energiájú mozgásokat mutat ki, amelyek természetét a szerzők nem állapították meg. Véleményünk sze-

rint az adott esetben a nyolctagú gyűrű interkonverziója megy végbe a nitrogénatom inverziója következtében. Meg kell jegyeznünk azt az irodalomból ismert tényt (amelyet nem vettek figyelembe a [27--29, 35, 41] munkákban), hogy a 6-7 tagú gyűrűkben a nitrogén inverziójának gátja megközelíti a gyűrű interkonverziójának gátját, és ez gyakran helytelen asszignációhoz vezet az NMR spektrumok elemzése során [52].

A 8-10 tagú gyűrűkkel rendelkező Schiff-bázis-típusú azasilocinek NMR spektrumait felhasználták ezen vegyületek Si \leftarrow N koordinációs kötéssel rendelkező szerkezetének bizonyítására [53--61].

2.2. ^{13}C NMR spektrumok

A szilocin-gyűrű ^{13}C atomjai és a szilícium-szubsztituens C_α atomjai kémiai eltolódásának első mérései a szilíciumatom koordinációs számának megváltozására utaltak [35, 42, 62--64]. A szilazocinok CH_2N csoportja ^{13}C atomjai rezonanciájának eltolódása a nagyobb térerő irányába a dialkanolaminok megfelelő atomjaihoz képest a nitrogénatom részleges kvaternerizáltságával magyarázható [35]. A diaril-szubsztituált szilazocinokban a proton és a ^{13}C -NMR spektrumok hőmérsékleti vizsgálata (összekapcsolva ^{15}N és ^{29}Si -NMR vizsgálatokkal) lehetővé tette ezen molekulák oldatában az $\text{SzSz} \rightleftharpoons \text{KK}$ konformációs egyensúly létezésének kimutatását [35, 42, 63, 64]. Megállapították, hogy az $\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}'$ típusú N-szubsztituált vegyületekben a Si \leftarrow \leftarrow N kölcsönhatás az alábbi sorrendben csökken az R' változásakor: $\text{Me} > \text{H} > \text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{Ph}$ [65]. Az $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiR}'\text{Ph}$ sorban ($\text{R} = \text{Me, Pr, MeO, Cl, H, Ph}$; $\text{R}' = \text{Me, terc. Bz, Ph}$) a ^{13}C kémiai eltolódás alapján igazolták, hogy a Si \leftarrow N kötés keletkezésekor a szilíciumatom és az aromás gyűrű közötti (d-p) π konjugált kölcsönhatás megszűnik [29, 43]. Az NMR spektrumok hőmérsékleti vizsgálata azt mutatja, hogy oldatban a nyolctagú gyűrű kád-szék és/vagy szék-szék konformáció formájában van jelen. A spin-spin kölcsönhatási állandók és más fizikai módszerek eredményei ahhoz a megállapításhoz vezetnek, hogy elsődlegesen kád-szék és szék-szék (vagy korona) konformációk léteznek a C-metil szubsztituált szilazocinek sztereoizomerjeinél [29, 45].

2.3. ^{15}N és ^{29}Si -NMR spektrumok

Az N- és az Si-szubsztituált szilazocinok és a megfelelő dietanolaminok ^{15}N kémiai eltolódásának összehasonlítása nem mutatta a Si \leftarrow N kötés lényeges hatását az ^{15}N -NMR spektrumokra [35, 64, 66]. A ^{15}N rezonancia gyenge

diamágneses eltolódását a nitrogén és a szilícium szubsztituensei szterikus kölcsönhatásának tulajdonították. A Si \longleftrightarrow N kötés létezése bizonyítékként a [35, 65] munka szerzői az ^{15}N kémiai eltolódás és az indukciós Taft-konstanstok összege közt az alábbi korrelációt állapították meg:

$$\delta(^{15}\text{N}) = (-366,4 \pm 0,5) + (3,68 \pm 0,3) \sum \sigma_{\text{R}}^* \text{R}^2,$$

$$r = 0,977; \quad s = 0,91.$$

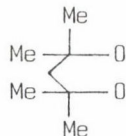
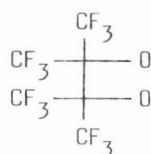

Ugyanezen vegyületek jód-metilátjai sorában ilyen összefüggést nem tapasztaltunk. Ugyanilyen kevésbé megalapozottan igazolják a [41, 67] munkák szerzői a fenil-szubsztituált szilazocinok molekuláiban a Si \longleftrightarrow N kötés létezését, amikor a hőmérséklet emelkedésével az ^{15}N kémiai eltolódás csökkenésére és az ^{29}Si rezonancia csökkenésére alapoznak, illetve az ^{29}Si kémiai eltolódás növekedésére és az ^{15}N kémiai eltolódás csökkenésére az oldószer-cserénél. Sokkal pontosabb adatokat közölnek a [29, 49] munkák szerzői, amikor is a szerzőknek először sikerült megmérni a ^{15}N - ^{29}Si közvetlen spin-spin kölcsönhatási állandót és meghatározni a Si \longleftrightarrow N kötés felszakításának energiáját a szilazocinok esetén (4. táblázat).

A szilazocinok ^{29}Si NMR spektrumának tanulmányozása azt mutatta, hogy a szilazocinok többségénél az ^{29}Si kémiai eltolódás a nagyobb térerőben található, mint a nem-ciklikus analóg vegyületeké, azonban a Si \longleftrightarrow N kötés erőssége változásának mértékét az ^{29}Si -NMR spektrumok alapján nem lehetett meghatározni [39, 62]. -90°C -on a spektrumokban nem észlelhető a dublett jel, így a szilazocin molekulák oldatában a konformációs átalakulás végbemenetelét állították, amely a tanulmányozott $\text{RR}^1\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}^3$ ($\text{R}, \text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$) vegyületeknél a szilícium szubsztituensének orientáltságával van kapcsolatban kád-kád konformáció esetén.

A részletesebb vizsgálatok szerint oldatban a szilazocin molekulák hajlamosak a kölcsönös SzSz \rightleftharpoons KK átmenetekre, amelyek a szilícium- és a nitrogénatom szubsztituenseinek térbeli elektronhatásától függenek [29, 35, 42, 63, 68]. Az a következtetés vonható le, hogy a Si \longleftrightarrow N kötés erősödése megfigyelhető a szilíciumatom elektronakceptor tulajdonságainak erősödésekor, a kötés gyengülése pedig az alábbi sorban figyelhető meg: $\text{R} = \text{Me} > \text{terc. Bu} > \text{Ph}$ [29, 43]. A [41, 67] munkák szerzőinek véleménye szerint az ^{29}Si kémiai eltolódásának változása a közeg, a hőmérséklet és a halmazállapot változásánál a szilazocinok esetében arra utal, hogy a külső hatások erősen befolyásolják a Si \longleftrightarrow N kölcsönhatás mértékét. Az ^{15}N és ^{29}Si -NMR spektrumok ta-

4. táblázat

A ^{15}N - ^{29}Si spin-spin kölcsönhatási állandói és a Si \leftarrow N kötés felszakítási energiája $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N-R}^3$ szilazocinokban [29]

| R^1 | R^2 | R^3 | $r_{\text{Si}\cdots\text{N}}$ (pm) | $J(^{15}\text{N}, ^{29}\text{Si})$ (Hz) | ΔG_{C}^* (kJ/mól) |
|---|--------------|--------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|
|  | — | Me | 224,7 | $\leq 0,2$ | 51,0 |
|  | — | Me | 203,2 | 8,36 | 94,1 |
| Ph | Me | Me | — | 3,96 | 40,6 |
| Ph | Ph | Me | 268 | $\leq 0,02$ | 42,3 |
|  | — | H | 200,4 | 6,63 | 72,8 |

nulmányozása alapján a spiro-szilazocinok Si \leftarrow N kötésenergiája disszociációjának mérésénél az alábbi lineáris összefüggést kapták:

$$\Delta G_{\text{C}}^* = 51,4 + 5,11 \cdot J(^{15}\text{N}, ^{29}\text{Si}); \quad r = 0,999; \quad n = 5.$$

Először mérték meg a szilazocinokban és azok spiro-ciklikus analóg vegyületeiben az ^{15}N - ^{29}Si spin-spin kapcsolódási állandót és először számították ki a Si \leftarrow N transzannuláris kötés hosszúságát, kötésrendjét és energiáját [29, 49].

3. Rezgési színeképek

Az infravörös spektroszkópia klasszikus módszerét a közepes gyűrűk kémiájában csak néha alkalmazták az előállított szilazaciklánok azonosítására [55–60, 69, 70].

A 2,4,6,8-tetraaza-1,5-diszila-ciklooktán infravörös színképében a C=N kötés rezgésének elnyelési sávja eltolódik az alacsonyabb hullámszámú tartomány (1600 cm^{-1} -ig) felé, ezt a Si \longleftrightarrow N kölcsönhatással magyarázták [71]. A Schiff-bázis típusú 8-10 tagú szilazaciklánok szintézisével foglalkozó munkákban megemlítik a C=N, a C=O és más kötések rezgésének eltolódását az alacsonyabb hullámszámú tartomány felé [53, 54, 58--61]. Általában a közepes szilazaciklánok infravörös színképeiben az alapvető jellemző elnyelési sávok kismértékben különböznek a nem-gyűrűs és a hagyományos heterociklikus vegyületekétől. Valószínűleg éppen ezért található kevés speciális szerkezetkutatási munka a szilazaciklánok területén infravörös spektroszkópiás módszerrel, nem úgy, mint a szilatránok kémiájában.

Tanulmányozták az elektron effektusokat és azok megjelenését a szilazocinok infravörös és ultraibolya színképében, és bebizonyították, hogy a $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ nyolc tagú gyűrűben a bázikus centrum az egyik oxigénatom, nem pedig a nitrogénatom [68, 72, 73]. Eközben megjegyezték, hogy a szilazocinokban a Si \longleftrightarrow N kötés erősödik a kötés polaritásának növekedésével. A szerzők véleménye szerint a szilatránokban is az oxigénatomok donor tulajdonságait nem elsősorban a Si \longleftrightarrow N kölcsönhatás okozza, hanem a SiOCCN fragmens delokalizált elektronfelhője.

A szilazocinok és a megfelelő etoxi-szilánok fenollal és deuterio-metannal szén-tetrakloridos közegben való kölcsönhatásuk alapján nyert bázikusságának adatait az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

A szilazocinok és rokonvegyületeik relatív bázikussága [68]

| Vegyület | $\Delta\nu_{\text{OH}}$ cm^{-1} | $\Delta\nu_{\text{OD}}$ cm^{-1} |
|--|---|---|
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ | 286 | 112 |
| $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2]\text{NMe}$ | 270 | 96 |
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ | 250 | 90 |
| $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ | 275 | 98 |
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | 257 | 94 |
| $\text{MeSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ | 246 | 78 |

Általában azt állítják, hogy a szilatránokban az oxigénatom megnövekedett bázikussága az oxigén- és szilíciumatom közti (d-p) π kölcsönhatással magyarázható a SiO_3 fragmens tömörödésének eredményeként. Azonban az 5. táblázat adatai azt mutatják, hogy a $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kölcsönhatástól függetlenül az oxigénatom bázikussága SiOCCN fragmensnél nagyobb, mint a SiOCC fragmensnél. Ezek az adatok támaszthatják alá azt a már korábban említett tényt (lásd 1. fejezet), hogy a szilazocin molekulában az oxigén p elektronjai, a nitrogén nem-kötő elektronpárja és a szilícium d pályája egy "sztereoelektron p-vázat" alakít ki. Nemrégben ugyanezek a szerzők bebizonyították, hogy a szilazocinok infravörös színekeiben a szilatránoktól eltérően a $\nu_{\text{Si-H}}$ elnyelési sáv helye az oldószer polaritása és a hőmérséklet változásakor nagymértékben függ az extraannuláris szubsztituensek minőségétől [74]. Ugyanakkor a $\nu_{\text{Si-H}}$ elnyelési sáv nemcsak a szilazocinokban, hanem az 1,3,6-trioxa-2-szilokán ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$) molekulában is nem szinglett, mint ahogy ezt korábban Pesztunovics és munkatársai állították [41, 67].

Így tehát a szilazocinok infravörös színekeiben a $\nu_{\text{Si-H}}$ hullámszámának és megjelenési formájának változását elsősorban a SiOCCN fragmens menti sztereoelektron-hatás összessége okozza, nem pedig a $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ transzannuláris kötés.

A C-metil szubsztituált szilazocinok infravörös színekeinek tanulmányozásánál megállapították, hogy az $500\text{--}560\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban megjelenő közepes intenzitású elnyelési sáv kiszélesedése nemcsak teljes mértékben igazolja a szilocin-váz jelenlétét, hanem megmutatja a reakcióelegyen jelenlévő diasztereomerek mennyiségét is [45].

4. Dipólusmomentumok

A molekulának a donor-akceptor kötés jelenlétét igazoló egyik fontos jellemzője a dipólusmomentum.

Az $\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}'$ szilazocinokban az első dipólusmomentum-mérések (benzolban, 25°C -on, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}$ esetén 2,83 D, és $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}$ esetén 2,52 D) azt igazolták, hogy ezekben a molekulákban nem található határozott $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kötés, mivel a mért és a számított dipólusmomentumok különbsége a korona-konformáció esetén mindössze 0,5 D [26].

A későbbiek során több Si- és N-szubsztituált szilazocin dipólusmomentumát határozták meg [35, 44, 75] (6. táblázat).

A szilazocinok spiro-ciklikus származékainak dipólusmomentuma 3-5 D közt van [76], ez lényegesen nagyobb a számított dipólusmomentumok értékénél. A

6. táblázat

Az $RR^1Si(OCH_2CH_2)_2NR^2$ szilazocinok dipólusmomentumai

| R | R^1 | R^2 | $\mu_{mért}, D$ | $\mu_{szám}, D$ | | $\Delta\mu, D$ | Irodalom |
|----|-------|----------------------|-----------------|-----------------|------|----------------|----------|
| | | | | KK | SzSz | | |
| Me | Me | H | 2,83 | 1,80 | 2,30 | 0,53 | [26] |
| Me | Me | Me | 2,52 | 1,90 | 2,00 | 0,52 | [26] |
| Ph | Me | Me | 3,17 | 1,70 | 2,00 | 1,17 | [35, 75] |
| Ph | Ph | H | 3,17 | 2,20 | 1,90 | 0,97 | [35] |
| Ph | MeO | Me | 3,63 | 2,70 | 1,40 | 0,93 | [35, 75] |
| Ph | Ph | Et | 3,41 | 2,30 | 1,60 | 1,11 | [35] |
| Me | Me | $C_5H_{10}N(CH_2)_3$ | 2,78 | 2,74 | 2,17 | 0,04 | [44] |
| Ph | Me | $C_5H_{10}N(CH_2)_3$ | 2,75 | 2,96 | 2,34 | 0,21 | [44] |
| Ph | Ph | $C_5H_{10}N(CH_2)_3$ | 3,58 | 2,84 | 2,16 | 0,74 | [44] |
| Ph | Ph | Me | 3,45 | 2,30 | 1,60 | 1,15 | [35, 75] |
| Ph | Ph | Me | 3,45 | 2,76 | 2,04 | 0,69 | [44] |

dipólusmomentumok ezen eltérését általában a $Si \leftarrow N$ transzannuláris kötésnek tulajdonítják.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a dipólusmomentum adatokból a következtetések sokszor ellentmondóak. Így pl. a [35, 44, 75] munkák szerzői nem vették figyelembe, hogy a szilazocinok a szilatránoktól eltérően eléggé könnyen képeznek jód-metilátokat. A 6. táblázat adataiból látható, hogy a szilazocin-molekulák kád-kád vagy székek-székek konformációja esetén a mért és a számított dipólusmomentumok eltérése alapján nem lehet pontosan megállapítani a $Si \leftarrow N$ kötés jelenlétét. A szilatránokban a $Si \leftarrow N$ kötés nagymértvű polaritásárról alkotott következtetés ártértékelését a dipólusmomentum adatok alapján még 1975-ben elvégezték [77]. A szilazocinok esetében is hasonló a helyzet. A [35, 75] munkák szerzői által megadott $\mu_{Si \leftarrow N} = 2,0-3,6 D$ érték véleményünk szerint nem tükrözi a nyolctagú heterociklusok elektronaszimmetriáját és sztereoelektron-kölcsönhatását, és ez még további vizsgálatokat igényel. Így a dipólusmomentumok adatai alapján a szilazocinokban a

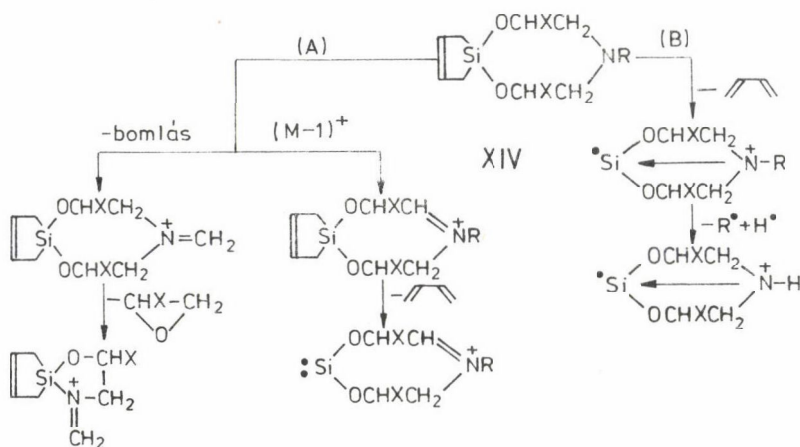
KK \rightleftharpoons SzSz átalakulás feltételezése túlzottan leegyszerűsített szerkezeti modell [35, 44]. Ezen kívül a "pseudo-szilatrán" típusú szilazocinok esetében a molekulák erős asszociációját is megfigyelték benzollal, még hígított oldatokban is (0,16–0,2 M) [78].

5. Tömegspektrumok

A nitrogéntartalmú szilaciklánok tömegspektrometriás vizsgálatával csak két munka [79, 80] foglalkozik, amelyekben a szilatránok monociklikus analógjainak az 1,3,6,2-dioxaza-szilocinoknak a fragmentálódását tanulmányozták.

A (XIV) spiro-ciklikus szilazocinok tanulmányozása során megállapították, hogy ezen vegyületek molekulaionjai két alapvető módon fragmentálódhatnak: amin (A) és szilatrán (B) módon [80]. A (XIV) elsődleges fragmentálódása az elektronsugár hatására a 6. ábrán látható módon játszódik le.

Az "A" irányhoz azok az ionok tartoznak, amelyek keletkezéséhez a nitrogénatom nem-kötő elektronpárjából az egyik elektronnak kell kiszakadnia, és ezért bennük nincs Si \leftarrow N donor-akceptor kötés. A "B" irányhoz a töredék-ionok tartoznak, amelyekben a N- és Si-atomok közt (d-p) π kötések létezése lehetséges [80]. A (XIV) vegyület molekulájában a transzannuláris kölcsönhatás mértékének értékelésére egy olyan módszert javasoltak [80], amelynek az alapja az, hogy a B/A arány (ahol B és A — a szilatrán és az amin bomlási-



R = H, Me, Et, Pr, Bu, i-Bu, Ph; X = H, Me

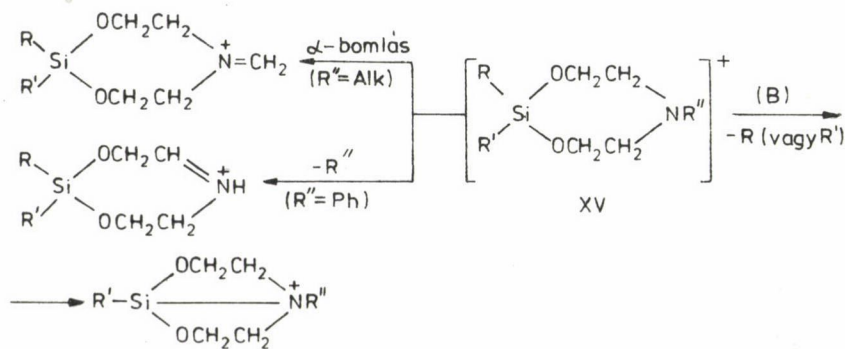
6. ábra

rány csúcsainak össz intenzitása) kvantitatívan korrelál a Si \longleftrightarrow N kölcsönhatás mértékével. A tanulmányozott vegyületek esetében ez az arány 0,9-től (ha R = Ph) 3,0-ig (ha R = Et) terjed. A [80] munka szerzői hangsúlyozzák, hogy a (XIV) vegyület tömegspektrumaira jellemző az intenzív molekuláris ion csúcsának jelenléte.

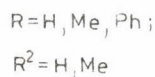
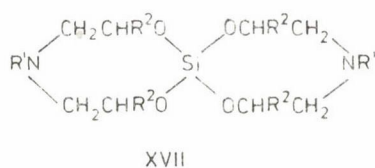
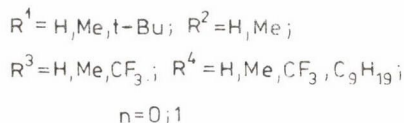
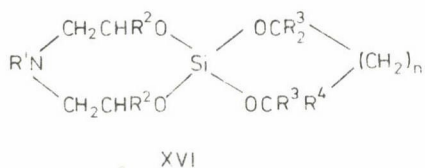
A (XV) szokásos szilazocinok csoportjának tömegspektrometriás vizsgálatkor megállapították [79], hogy fragmentációjuk ugyancsak két párhuzamos irányba játszódik le, azt, hogy közülük melyik az elsődleges, a nitrogén- és a szilíciumatom szubsztituense határozza meg [79, 80] (lásd 7. ábra).

A keletkezett primer fragmens-ionok a továbbiakban C_2H_4O -ra, CH_2O -ra és C_2H_4 -re bomlanak, ezen kívül megfigyelhető még a nitrogénatom kiválása a semleges részecskék összetevőjeként [79]. A szilatránok bomlására jellemző a töredékionokban a nitrogénatom megmaradása. A (XIV) spiro-vegyületek tömegspektrumainak korábban megfigyelt jellegével ellentétben a (XV) származékok vizsgálata során a [79] munka szerzői rámutattak a molekula-ion csúcsának kis intenzitására és a szilíciumatomról lehasadó gyöknek megfelelő csúcs megnövekedett intenzitására. Ezen utóbbi tény az etilén-oxid és a formaldehid molekulák már ismertetett eliminálódása mellett (mellesleg ez jellemző az amino-alkohol származékokra is) lehetővé tette, hogy a szilatránok fragmentálódása jellemzőinek [83] analógiája alapján feltételezhető a (XV) vegyületekben a Si \longleftrightarrow N donor-akceptor kötés jelenléte.

Véleményünk szerint a (XIV) [80] és (XV) [79] vegyületek tömegspektruma jellemzőinek említett ellentmondásai azt jelentik, hogy az utóbbi vegyület esetében a fragmentálódás nem egyértelmű [79], így nem eléggé meggyőző érv arra, hogy tömegspektrometriás módszerrel ki lehessen mutatni ezen molekulákban a Si \longleftrightarrow N donor-akceptor kölcsönhatást.



7. ábra



8. ábra

A (XVI) típusú spiro-ciklikus szilazocinok tömegspektrumában a kisebb gyűrű bomlása figyelhető meg döntő részben, a (XVII) vegyületben pedig a nitrogénatomnál a gyűrű α -bomlása a döntő [81] (lásd 8. ábra). Ez egyértelműen arra mutat, hogy nincs Si \leftarrow N kötés. A [81] munka szerzői egyszerűsítve magyarázzák meg a nyolctagú gyűrű stabilizálódását az elektron támadásával szemben, mégpedig a Si \leftarrow N kötés jelenlétével. Ismeretes azonban, hogy az áthatoló elektron terében elsősorban az extraannuláris szubsztituensek leszakadása az elsődleges, és csak ezután következik be a heterociklikus [82] és a poliéderes [83] rendszerek többségében a váz fragmentálódása.

A nyolctagú gyűrű stabilizálódását az elektron támadásakor a (XVI) vegyületben a szilatrán poliéderhez hasonlóan a közepes gyűrűk megnövekedett energiájával magyarázhatjuk, amelyet az "intramolekuláris helyhiány" (a Prelog-feszültség) okoz.

6. Egyéb módszerek

Röntgenfluoreszcenciás módszerrel felvették a 2,2,6-trimetil-1,3,6,2-dioxaszilocin és hasonló heterociklusos szilícium vegyületek K_{α} -színeképeit és meghatározták a szilíciumatom Pauling szerinti töltésének értékét [84]. Amikor a trietoxi-szilánokról a szilatránokra térünk át, akkor a szilíciumon a pozitív töltés növekedése (25%) figyelhető meg, ugyanakkor az 1,3,6,2-trioxoszilokán (2) és a szilazocin (3) esetében a q_{Si} töltésváltozása nem haladja meg a 10%-ot (7. táblázat). A szerzők véleménye szerint a (3) vegyületben nincs Si \leftarrow N kötés az NC_3 fragmens konformációs mozgékony-sága miatt.

7. táblázat

A sziloxán (2) és a szilazocin (3) szilíciumatomjai Pauling szerinti töltéseinek értékei

| Szám | Vegyület | $\Delta\text{SiK}_{\alpha} \begin{smallmatrix} 2p \rightarrow 1s \end{smallmatrix}$ | eV |
|------|---|---|----|
| (1) | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ | $0,36 \pm 0,02$ | |
| (2) | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ | $0,40 \pm 0,02$ | |
| (3) | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ | $0,39 \pm 0,02$ | |
| (4) | $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ | $0,51 \pm 0,01$ | |

Meghatározták a Schiff-bázis típusú azasilaciklánok mágneses szuszceptibilitását Gouy módszerével 38 ± 1 °C hőmérsékleten, és bebizonyították, hogy ezek a vegyületek diamágnesesek [85].

Meghatározták a hexakoordinációs szilíciumatomot tartalmazó kilenctagú azasilaciklánok molekulatömegét és elektromos vezetését [57, 58, 60]. A moláris vezetés értékei ($8,5\text{--}12 \text{ cm}^2/\text{ohm.mol}$) igazolják, hogy ezek a vegyületek nem elektrolitek [58, 60, 61]. A termogravimetriás elemzés azt mutatta, hogy ezek a vegyületek 150 °C-ig stabilak, a gyors bomlás 340 °C-on játszódik le [55].

A "pszeudo-szilatránok" molekulatömegének meghatározásakor azt észlelték, hogy az $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiR}'(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}''$ vegyületek híg oldatokban ($0,16\text{--}0,2 \text{ M}$) benzollal erősen asszociálnak [78]. Az asszociáció foka 1,8–3,4, ami a szerzők szerint a $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kölcsönhatás eredménye. Azonban ezt a tényt meg lehet magyarázni az extraannuláris nitrogén nem-kötő elektronpárjának a benzol π -rendszerével való konjugációjával is.

Bortnikov és munkatársai az $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$ vegyületek ($\text{X} = \text{NEt}_2, \text{O}, \text{S}$) gázkromatográfiás elemzését és kromatográfiás elválasztását végezték el [86].

Shatz és munkatársai [87] a gáz-folyadék kromatográfiás módszerrel tanulmányozták a szilazocinek kromatográfiás viselkedését a szilatránokhoz képest, és kiszámították a szilícium- és az oxigénatomok effektív töltéseit a $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ ($q_{\text{Si}} = 0,552$) és a metil-szilatrán ($q_{\text{Si}} = 0,576$) esetében, ezek az értékek eltérnek a 7. táblázatban feltüntetett értékektől.

Grabovszkaja és munkatársai elvégezték a 2,2-6-trimetil-1,3,6,2-dioxazasilocin kvantumkémiái számításait különböző módszerekkel és összehasonlították azt a metil-szilatrán eredményeivel. Véleményük szerint a $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kötés magyarázatakor figyelmen kívül lehet hagyni a szilícium 3d pályáinak hatását [88].

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerzők munkájuk második részében a közepes (8-11 tagú) azasilaciklánok szerkezetével és fizikai tulajdonságaival foglalkozó irodalomról készítettek összefoglaló áttekintést. Bemutatták, hogy ezek a heterociklikus vegyületek különleges geometriájúak, amelyek nem találhatók meg az egyéb ciklikus rendszerekben. Megvizsgálták a $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ transzannulációs kölcsönhatásának és a gyűrűs atomok intraannuláris hatásának kapcsolatát, valamint szerepüket a vegyületek tulajdonságaira.

SUMMARY

In the second part of their publication the authors give a literature survey of medium-size azasilacyclanes (8-11 membered rings). Emphasis is made on their structure and physical properties. It is shown that these heterocyclic compounds have such interesting geometric features which can not be found in the case of other cyclic systems. The connection between $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ transannulation interaction and intraannulation effect of ring atoms as well as their role on various properties are discussed.

IRODALOM

1. Djakov, V. M., Orlov, G. I., Hencsei, P.: Kém. Közl., 68, 341 (1987--88).
2. Hendrickson, J. B.: J. Am. Chem. Soc. 89, 7047 (1967).
3. Pakes, P. W., Rounds, T. C., Strauss, H. L.: J. Phys. Chem. 85, 2469 (1981).
4. Anet, F. A. L., Jacques, M. St.: J. Am. Chem. Soc. 88, 2585 (1966).
5. Anet, F. A. L., Krane, J.: Tetrahedron Lett. 5029 (1973).
6. Anet, F. A. L.: Topics in Curr. Chem. 45, 169 (1974).
7. Prelog, V.: Perspektivi razvitija organicseszknoj himii. Izdatinlit., Moszkva, 1959.
8. Dunitz, J. D., Prelog, V.: Angew. Chem. 72, 896 (1960).
9. Potapov, V. M.: Sztereohimija. Himija, Moszkva, 1976.
10. Daly, J. J., Sanz, F.: J. C. S. Dalton 19, 2051 (1974).

11. Djacsenko, O. A., Atovmjan, L. O., Aldosin, Sz. M., Krasznoya, T. L., Sztyepanov, V. V., Csernisev, Je. A., Popov, A. G., Antipova, V. V.: Izd. Akad. Nauk SzSzSzR, Szer. Him. 2648 (1974).
12. Djacsenko, O. A., Atovmjan, L. O., Aldosin, Sz. M., Komalenkova, N. G., Popov, A. G., Antipova, V. V., Csernisev, Je. A.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Szer. Him. 1081 (1975).
13. Kemme, A. A., Blejdelisz, Ja. Ja.: II. Vseszsojuzn. szovescsanije po organicseszkoj krisztallohimii. Tезiszi dokl., Zvenigorod--Csernogolovka, 1978. p. 75.
14. Kemme, A., Bleidelis, J., Urtane, I., Zelchan, G., Lukevics, E.: J. Organomet. Chem. 202, 115 (1980).
15. Kemme, A. A., Blejdelisz, Ja. Ja., Urtane, I. P., Zelčan, G. I.: V. Vseszsojuzn. konf. po himii i primeneniju kremnijorganicseszkih szoedinenij. Tезiszi dokl., Moszkva, 1980. (2), p. 504.
16. Scollary, G. R.: Aust. J. Chem. 30, 1007 (1977).
17. Kemme, A. A., Blejdelisz, Ja. Ja., Urtane, I. P., Zelčan, G. I., Lukevic, E. Ja.: Latv. PSR Zinát. Akad. Véstis, Kim. ser. 486 (1982).
18. Kemme, A. A., Blejdelisz, Ja. Ja., Urtane, I. P., Zelčan, G. I., Lukevic, E.: Zsurn. Sztrukt. Him. 25 (1), 165 (1984).
19. Kemme, A. A., Blejdelisz, Ja. Ja.: IV. Vseszsojuzn. szovescsanije po organicseszkoj krisztallohimii. Tезiszi dokl. Zvenigorod--Csernogolovka, 1984. p. 160.
20. Eaborn, C., Odell, K. J., Pidcock, A., Scollary, G. R.: J. C. S. Chem. Comm. 317 (1976).
21. Paton, W. F., Corey, E. R., Corey, J. Y.: Acta Cryst. B33, 3322 (1977).
22. Corey, E. R., Corey, J. Y., Glick, M. D.: J. Organomet. Chem. 146, 95 (1978).
23. Finestone, A. B.: U. S. Pat. 2953545 (1960).
24. Finestone, A. B.: U. S. Pat. 3133108 (1964).
25. Frye, C. L.: J. Am. Chem. Soc. 92, 1205 (1970).
26. Mazsejka, I. B., Libert, L. I., Lukevic, E., Voronkov, M. G.: Him. Geteroc. Szoed. 561 (1968).
27. Pesztunovics, V. A., Voronkov, M. G., Zelčan, G. I., Lukevic, E. Ja., Libert, L. I., Jegorocskin, A. N., Burov, A. I.: Him. Geteroc. Szoed. Szbornik 2, 339 (1970).
28. Lukevic, E. Ja.: Latv. PSR Zinát. Akad. Véstis, Kim. ser. 351 (1974).
29. Kupče, E. L.: Kandidátusi értekezés. Riga, 1984.
30. Fraser, R. R., Raza, M. A., Renaud, R. N., Layton, R. B.: Can. J. Chem. 53, 167 (1975).
31. Devillers, J., Houalla, D., Bonnet, J. J., Wolf, R.: Nouv. J. Chim. 4, 179 (1980).
32. Dutasta, J. P., Robert, J. B.: J. Am. Chem. Soc. 100, 1925 (1978).
33. Arbuzov, B. A., Arsinova, R. P., Polezsajeva, N. N.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Szer. Him. 2507 (1983).
34. Ovodova, O. V.: Kandidátusi értekezés, Kazany, 1985.

35. Birgele, I. Sz.: Kandidátusi értekezés. Riga, 1981.
36. Schomburg, D.: Z. anorg. allg. Chem. 493, 53 (1982).
37. Verkade, J. G.: Phosph. Sulfur 2, 251 (1976).
38. Wang, A. H.-J., Missavage, R. J., Byrn, S. R., Paul, I. C.: J. Am. Chem. Soc. 94, 7100 (1972).
39. Voronkov, M. G., Pesztunovics, V. A., Liepins, E. E., Tandura, Sz. N., Zelčan, G. I., Lukevic, E. Ja.: Latv. PSR Zināt. Akad. Vēstis, Kim. ser. 114 (1978).
40. Naumov, A. D., Baskirova, Sz. A., Komalenkova, N. G., Csernisev, Je. A., Popov, A. G., Antipova, V. V.: Zsurn. Obscs. Him. 46, 1808 (1976).
41. Pesztunovics, V. A., Sterenberg, B. Z., Tandura, Sz. N., Barisok, V. P., Brodskaja, E. I., Komalenkova, N. G., Voronkov, M. G.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR 264, 632 (1982).
42. Liepins, E., Popelis, J., Birgele, I., Urtane, I., Zelchan, G., Lukevics, E.: J. Organomet. Chem. 201, 113 (1980).
43. Kupče, E., Liepins, E., Lukevics, E.: J. Organomet. Chem. 248, 131 (1983).
44. Hegyes, P., Földeák, S., Hencsei, P., Zsombok, G., Nagy, J.: J. Organomet. Chem. 251, 289 (1983).
45. Djakov, V. M., Voronkov, M. G., Kejko, V. V., Kozirjev, V. G., Lazarjev, I. M., Kalinyina, N. A.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR 271, 637 (1983).
46. Wiberg, K. B.: J. Am. Chem. Soc. 87, 1070 (1965).
47. Parker, W., Tranter, R. L., Watt, C. I. F., Chang, L. W. K., Schleyer, P. v. R.: J. Am. Chem. Soc. 96, 7121 (1974).
48. May, L. A.: III. Vseszozjuzn. szimp. "Sztroenije i reakcionnaja szposzobnosztj kremnijorganicseszkih szoedinenij." Tезiszi dokl., Irkutszk, 1985. p. 71.
49. Kupče, E., Liepins, E., Lapsina, A., Urtane, I., Zelcans, G., Lukevics, E.: J. Organomet. Chem. 279, 343 (1985).
50. Szidorkin, V. F.: Kandidátusi értekezés. Irkutszk, 1978.
51. Larsen, D. W., Corey, J. Y.: J. Am. Chem. Soc. 99, 1740 (1977).
52. Dasevszkij, V. G.: Konformacii organiceszkih molekul. Himija, Moszkva, 1974.
53. Prasad, R. N., Tandon, J. P.: Indian J. Chem. 11, 366 (1973).
54. Prasad, R. N., Tandon, J. P.: Synth. Reactiv. Inorg. Met.-Org. Chem. 3, 157 (1973).
55. Tandon, J. P., Gupta, S. R., Prasad, R. N.: Monatsh. Chem. 107, 1379 (1976).
56. Singh, R. V., Tandon, J. P.: Indian J. Chem. 16A, 84 (1978).
57. Singh, R. V., Tandon, J. P.: J. Indian Chem. Soc., 55, 764 (1978).
58. Singh, R. V., Tandon, J. P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 99, 319 (1979).
59. Singh, R. V., Tandon, J. P.: J. prakt. Chem. 321, 151 (1979).
60. Singh, R. V., Tandon, J. P.: J. prakt. Chem. 321, 683 (1979).

61. Singh, R. V., Tandon, J. P.: Synth. Reactiv. Inorg. Met.-Org. Chem. 11, 109 (1981).
62. Tandura, Sz. N.: Kandidátusi értekezés. Irkutszk, 1977.
63. Liepins, E., Birgele, I. Sz., Urtane, I. P., Zelčan, G. I.: II. Vseszozjuzn. konf. po himii geterociklicseszkizh szoedinenij. Téziszi dokl., Riga, 1979. 1, p. 191.
64. Zelčan, G. I., Urtane, I. P., Liepins, E. E., Birgele, I. Sz.: Ref. [15], (2), p. 496.
65. Liepins, E. E., Birgele, I. Sz., Zelčan, G. I., Urtane, I. P., Lukevic, E.: Zsurn. Obscs. Him. 53, 1076 (1983).
66. Liepins, E. E., Birgele, I. Sz., Zelčan, G. I., Urtane, I. P., Lukevic, E.: Zsurn. Obscs. Him. 50, 2733 (1980).
67. Sterenberg, B. Z.: Kandidátusi értekezés, Irkutszk, 1984.
68. Voronkov, M. G., Brodskaya, E. I., Deriglazov, N. M., Baryshok, V. P., Belyaeva, V. V.: J. Organomet. Chem. 225, 193 (1982).
69. Goldin, G. Sz., Baturina, L. Sz., Trubnikova, O. I.: Zsurn. Obscs. Him. 42, 1043 (1972).
70. Goldin, G. Sz., Baturina, L. Sz., Gavrilova, T. N.: Zsurn. Obscs. Him. 45, 2189 (1975).
71. Scherer, O. J., Hornig, P.: Angew. Chem. 79, 60 (1967).
72. Voronkov, M. G., Brodskaja, E. I., Deriglazov, N. M., Barisok, V. P.: Ref. [15], (2) p. 463.
73. Beljajeva, V. V.: Kandidátusi értekezés, Irkutszk, 1983.
74. Torjasinova, Sz. D., Brodskaja, E. I.: Ref. [48], p. 40.
75. Urtane, I. P., Zelčan, G. I., Liepins, E. E., Jankovszka, I. Sz., Lukevic, E.: Himija i prakticseszkoje primenenije kremnij- is foszfororganicseszkih szoedinenij. Mezsvuz. szbornik naucsnihi trudov, Leningrád, 1979. p. 24.
76. Karcev, G. N., Ignatyeva, Sz. I., Komalenkova, N. G., Baskirova, Sz. A., Csernisev, Je. A.: I. Vseszozjuzn. szimp. "Sztroenije i reakcionnaja szposzobnoszty kremneorganicseszkih szoedinenij." Téziszi dokl., Irkutszk, 1977. p. 14.
77. Ismajeva, E. A., Szamarina, O. A., Djakov, V., M., Voronkov, M. G., Pudovik, A. N.: Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR 222, 876 (1975).
78. Piekos, R., Sujecki, R., Sankowski, M.: Z. anorg. allg. Chem. 454, 137 (1979).
79. Mazsejka, I. B., Gauhman, A. P., Urtane, I. P., Zelčan, G. I., Lukevic, E. Ja.: Zsurn. Obscs. Him. 49, 1327 (1979).
80. Bocskarjev, V. N., Bernadszkij, A. A., Polivanov, A. N., Komalenkova, N. G., Baskirova, Sz. A., Popov, A. G., Antipova, V. V., Csernisev, Je. A.: Zsurn. Obscs. Him. 48, 2700 (1978).
81. Urtane, I. P., Zelčan, G. I., Lukevic, E.: Ref. [48], p. 58.
82. Orlov, V. Ju.: Uszpehi Him. 42, 1184 (1973).
83. Voronkov, M. G., Djakov, V. M.: Szilatrani. Izd. Nauka Szibirszk. Otgyel., Novoszibirszk, 1978.

84. Sevcenko, Sz. G., Dolenko, G. I., Mazalov, L. I., Barisok, V. P., Jelin, V. P.: Ref. [15], (2), p. 536.
85. Prasad, R. N., Tandon, J. P.: Z. Naturforsch. 29b, 565 (1974).
86. Bortnikov, G. N., Kiselev, A. V., Vyasankin, N. S., Yashin, Y. I.: Chromatographia 4, 14 (1971).
87. Shatz, V. D., Belikov, V. A., Urtane, I. P., Zelchan, G. I., Lukevics, E.: J. Chromat. 237, 57 (1982).
88. Grabovszkaja, Zs. Je., Karcev, G. N., Klimenko, N. M.: Ref. [48], p. 70.

ÚJABB IRÁNYOK AZ ELEKTROSZORPCIÓS FOLYAMATOK NYOMJELZŐS VIZSGÁLATÁBAN, I.
METODIKAI KÉRDÉSEK ÉS A MÓDSZER ALKALMAZÁSI KÖRÉNEK BŐVÜLÉSÉVEL
KAPCSOLATOS EREDMÉNYEK

HORÁNYI GYÖRGY

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete,
Budapest, H-1525)

A radioaktív nyomjelzős technika alkalmazása a szilárd elektród/(folyékony) elektrolit határfelületen fellépő jelenségek tanulmányozására — a korábbi évtizedekhez hasonlóan — napjainkban is jelentős szerepet játszik, sőt még azt az állítást is megkockáztathatjuk, hogy e területen fellendülés tapasztalható és a módszer reneszánszát éli.

Korábbi összefoglaló közleményeinkben [1—4] a hetvenes évek közepéig, végéig terjedő időszak eredményeit tekintettük át. A területtel kapcsolatos nagyobb lélegzetű monográfia 1981-ben [5] és 1984-ben [6] jelent meg ugyanazon szerzők tollából. A két monográfia között gyakorlatilag nincs különbség, a feldolgozott irodalmi anyag mindkét esetben 1980-nál korábbi keltezésű.

Jelen — 3 részből álló — sorozatunkban az elmúlt öt-tíz év legfontosabb eredményeit [7—101] foglaljuk össze az alábbi tematikai felbontásban:

1. Fejlődés a vizsgálati módszerek területén. Az alkalmazási terület kibővülése; a módszer alkalmazása különböző fémelektródok (Ag, Ni, Au, Ru, Rh, Cu stb.) és oxidelektródok (RuO_2 , TiO_2 , NiOOH) esetén.

2. A nyomjelzős módszer alkalmazása polimerfilm elektródok viselkedésének vizsgálatára.

3. Vas, vasötvözetek és szerkezeti anyagok felületén lejátszódó szorpciós jelenségek vizsgálata.

Jelen dolgozat az 1. pontban feltüntetett kérdésekkel foglalkozik.

I. Metodikai kérdések

Dinamikus módszerek alkalmazása

Az elmúlt évtizedekben a dinamikus módszerek jelentős szerepre tettek szert az elektrokémiai vizsgálati metodikában. A voltammetriás vizsgálatok a szorpciós folyamatok tanulmányozásának nélkülözhetetlen eszközévé váltak. Különösen jelentős a ciklikus voltammetriás vizsgálati módszer a hidrogénadszorpció és a fémionok ún. "előleválásának" (underpotential deposition) tanulmányozásában. Mindezek a módszerek azonban az elektromos paraméterek (áramsűrűség, potenciál, illetve az idő figyelembevételével a rendszeren áthaladó töltés és a potenciál) közötti kapcsolatra nyújtanak felvilágosítást. Ezért ezeket a vizsgálatokat olyan egyéb vizsgálatokkal is ki kell egészíteni, amelyek felvilágosítást adnak a felületen felhalmozódó vagy onnan eltávozó anyagfajták kémiai természetéről.

Elsősorban in situ módszerek jöhetnek számításba. Ilyenek a különböző optikai módszerek. Fontos információkat lehet szerezni bizonyos ex situ módszerekkel is, de ezeknél mindig szem előtt kell tartani, hogy a mérést megelőzően számottevő változás következhet be a vizsgált rendszer állapotában. Természetesen az ex situ eljárások esetén szó sem lehet az egyidejű elektrokémiai vizsgálatokról.

A szokásos elektrokémiai vizsgálatokkal egyidejű in situ vizsgálatokat tesz lehetővé a radioaktív nyomjelzős technika alkalmazása.

Ebben a vonatkozásban elsősorban azt a kérdést kell megvizsgálunk, hogy a ciklikus voltammetriás görbékhez hasonlóan elképzelhető-e a fizikailag egyértelmű információkat hordozó ciklikus voltradiometriás görbék előállítása.

Lényegében arról van szó, hogy a voltammetriás mérés közben megvalósítható-e valamely jelzett komponens adszorpciójának folyamatos mérése.

Beláthatjuk, hogy erről csak kis futtatási sebességek és nagy valódi elektródfelületek (kormozott elektródok) esetén lehet szó.

Metodikai szempontból a feladat az, hogy a potenciál változása közben a rendszeren áthaladó áram értékének folyamatos rögzítése mellett az elektród felületéről származó — az adszorbeált jelzett komponens mennyiségével arányos — sugárzás intenzitásának regisztrálását is biztosítsuk.

Belátható, hogy az utóbbi követelményt csak az ún. "vékony réteg módszer" [4, 6] alkalmazása esetén elégíthetjük ki. Ratemeter üzemmódban végzett mérések esetén a sugárzás intenzitásával arányos feszültség és a cellán átfolyó áram egyidejű, folyamatos rögzítésére van szükség (X_1X_2 -Y koordiná-

taíró segítségével). A közvetlen ratemeter jelből a voltradiometriás görbét, annak deriváltjából a derivált voltradiometriás görbét kapjuk meg. Közvetlen kapcsolat a voltametriás (i - E) görbe és a derivált voltradiometriás ($d\Gamma/dE$ - E) görbe között várható. Az előzőekben vázolt vizsgálatokhoz legegyszerűbb modellrendszerként a platinázott platinaelektród kínálkozik. Ebben az esetben világosan megfogalmazható egy fontos és érdekes kérdés: A voltametriás hidrogénadszorpciós csúcsok és az anionok adszorpciója között milyen kapcsolat áll fenn?

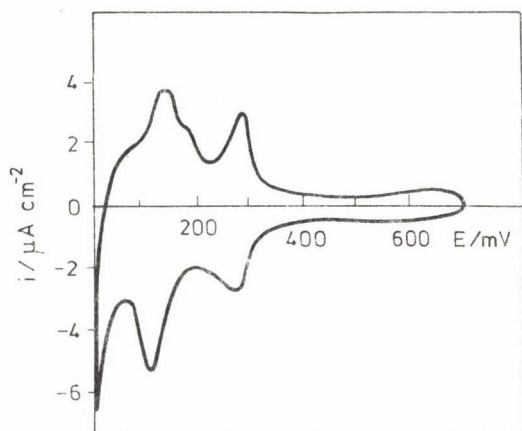
Jellegzetes kísérleti eredményeket tüntettünk fel az 1. ábrán [72]. A teljes szorpciós folyamatot (a hidrogén és a vizsgált jelzett anion egyidejű adszorpcióját) három görbével jellemezhetjük:^{*} a) a voltametriás ($1/a$, i - E); b) a voltradiometriás ($1/b$, Γ - E); c) a derivált voltradiometriás ($1/c$, $d\Gamma/dE$ - E) görbével.

$1/a$ és $1/c$ görbék összehasonlításából következik, hogy a hidrogénadszorpciós és az anionadszorpció között szoros kapcsolat van.

Végeredményben belátható, hogy az — az irodalomból megszokott — kérdés-feltevés, hogy az anionadszorpció hogyan befolyásolja a hidrogénadszorpciót, vagy a fordított kérdés: a hidrogénadszorpció miként befolyásolja az anionadszorpciót — legalábbis ilyen formában — nem tekinthető megalapozottnak. Lényegében mindig egyidejű adszorpcióról van szó. A szilárd/elektrolit határfelület esetében a hidrogénadszorpció önmagában sohasem vizsgálható, mint ahogy ez az anion- vagy kationadszorpció esetében sem képzelhető el. Minden esetben az egyidejűleg lejátszódó, egymást befolyásoló adszorpciós folyamatok eredőjét látjuk. A voltametriás görbék ebből a töltésátlépéssel lejátsszódó folyamatok eredőjét teszik hozzáférhetővé, míg a nyomjelzős mérések a jelzett ionok felületi koncentrációjára engednek következtetni.

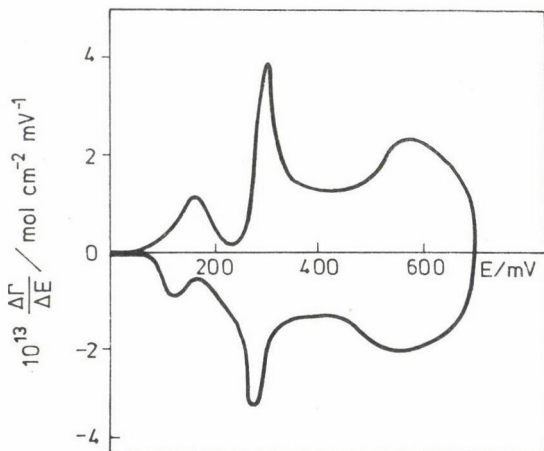
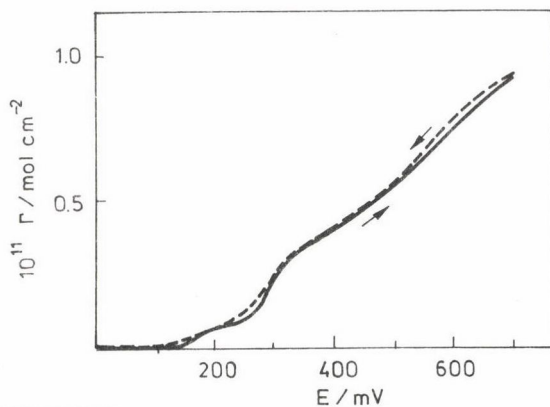
Hasonló következtetések vonhatók le egyszerű, reverzibilisen adszorbeálódó szerves vegyületek és a hidrogén szimultán adszorpciójának vizsgálata esetén [75] (2. ábra). A szerves vegyületek kemisorpciójának voltametriás vizsgálata az előzőekhez hasonlóan összekapcsolható a nyomjelzős technikával végzett adszorpciós mérésekkel, mint ezt a 3. ábra szemlélteti [102].

^{*}Itt és a továbbiakban a potenciálértékek mindig a szóban forgó oldatokba merülő hidrogénelektroddhoz képest értendők.



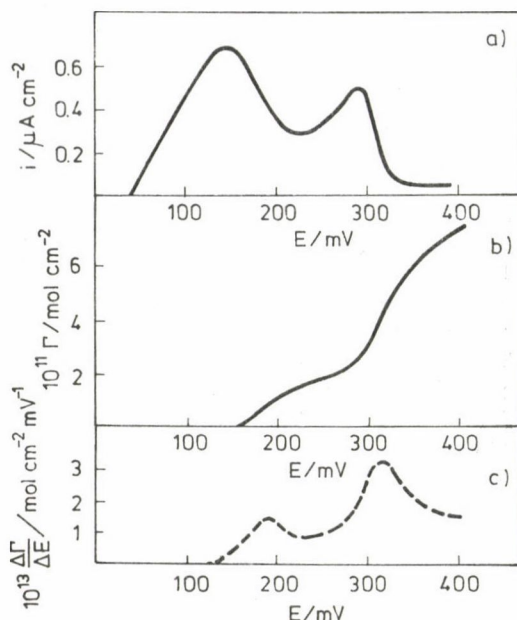
a)

b)



c)

1. ábra. a) ciklikus voltammetriás; b) voltradiometriás; c) derivált voltradiometriás görbék hidrogén és jelzett HSO_4^- ionok egyidejű adszorpciójának vizsgálata esetében. Potenciáltartomány: 19–710 mV; futtatási sebesség: $0,25 \text{ mV s}^{-1}$; $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban



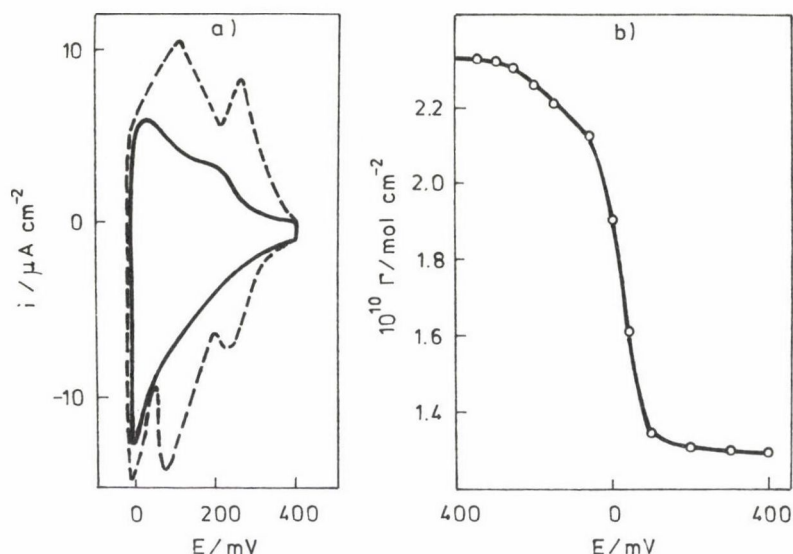
2. ábra. A) anódos voltammetriás; b) voltradiometriás; c) derivált voltradiometriás görbék $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ecetsav és $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ jelenlétében, futtatási sebesség: $0,25 \text{ mV s}^{-1}$

Vizsgálatok jól definiált sima felületeken

Mint erről már szó volt, az előzőekben ismertetett dinamikus vizsgálatok csak nagy valódi felületek esetén valósíthatók meg. Ezzel szemben az elektrokémiában a figyelem az elmúlt évtizedben egyre inkább az egykristályok és jól definiált kristálylapok viselkedése felé irányult. Nyilvánvalóvá vált, hogy bizonyos alapvető összefüggések tisztázása csak ilyen rendszerek vizsgálata esetén várható. A nyomjelzős technika alkalmazásának ilyen rendszerek esetén óriási jelentősége volna, de a jól ismert technikai nehézségek miatt sima felületek esetén csak igen korlátozott lehetőségek kínálkoznak.

A lehetőségek bővítését jelenti a Krauskopf és Wieckowski által kidolgozott új módszer [95], amely lényegében a Kazarinov-féle "elektrod-süllyesztéses-technika" [6] egy továbbfejlesztett változata.

Mint ismeretes, az in situ nyomjelzős adszorpció módszer alkalmazásának egyik lényeges eleme az oldatháttérből és az adszorbeált molekulákból származó sugárzás arányának minimalizálása. Sima felületek esetén még a lágy β sugárzó izotópok (kivéve a tríciumot) alkalmazása esetén is jelentős oldat-



3. ábra. a) Az első voltammetriás ciklus 400 és 0 mV között (400 mV-ról indulva) kemisorbeált jelzett naftoesav jelenlétében (teljes vonal) és anélkül (szaggatott vonal) 1 mól dm^{-3} HClO_4 -ban; v : 1,5 mV s^{-1} .
b) Az egyidejű voltradiometriás görbe

háttérrel kell számolnunk. A [95]-ben javasolt módszer szerint (pl. ^{14}C izotóp esetén) az oldatháttér, az elektróddal érintkező folyadékréteg vastagsága rendkívül kicsivé tehető, ha — jelentős nyomást alkalmazva — a folyadékot az elektród és a detektor közötti résből kiszorítjuk. A módszer alkalmazásának feltétele az üvegszcintillátor használata, amely egyúttal a cella fenekét is képezi.

A szerzők véleménye szerint az új módszerrel egy nagyságrenddel lehet növelni a nyomjelzős módszer érzékenységét sima elektródok esetén, s így számos kérdés megoldása elérhető közelségbe kerül.

E módszer kapcsán azonban fel kell hívni a figyelmet arra, hogy az ilyen és hasonló módszerek alapvető hiányossága az, hogy a hidrodinamikai feltételek, az elektromos vezetés körülményeinek lényeges megváltozása kíséri a mérést, és ez bizonyos esetekben súlyos következményekkel járhat pontosan annak a mennyiségnek a vonatkozásában, amelyet meghatározni kívánunk. Igaz viszont, hogy adszorpciós egyensúlyok esetén ezekkel a tényezőkkel nem kell számolnunk.

Az "elektródsüllyesztéses technika" egy újabb automatizált változata szerepel [96]-ban.

Bizonyos esetekben a direkt módszerek nem alkalmazhatók vagy azért, mert a vizsgálandó anyagfajta jelzése megfelelően mérhető sugárzást kibocsátó izotóppal nem valósítható meg, vagy azért, mert a jelzett vegyület előállítás bonyolult és költséges. Ebben az esetben a vizsgálandó anyagfajta adszorpcióját közvetve vizsgálhatjuk, mégpedig úgy, hogy miként változik valamilyen egyszerű, jól ismert jelzett molekulafajta adszorpciója a szóban forgó anyagfajta hatására [38]. Ilyen közvetett információkra volt szükség NO_3^- ionok adszorpciójának vizsgálata esetén [55].

II. Az alkalmazási terület kiterjesztése

1. Fémelektrodok

Hosszú időn keresztül a szisztematikus vizsgálatok jelentős része platina, pontosabban platinázott platinaelektrodra korlátozódott. Főleg a specifikus adszorpció vonatkozásában volt ez a helyzet.

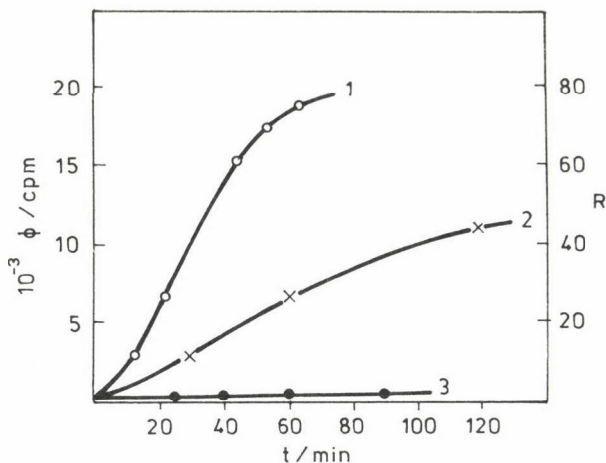
Az elmúlt években Cu [45, 51], Ag [50, 68], Ni [52], Ru [66], Rh [59], Au [45] elektrodokon az anionok specifikus adszorpciója terén születtek újabb eredmények.

Tekintettel arra, hogy előnyösen nagy valódi felületek esetén alkalmazható a nyomjelzős technika a platinázott platinaelektrodhoz hasonlóan "aranyozott arany", nikkelezett nikkel", "rezezett réz" stb. elektrodok előállítására volt szükség. (Erre vonatkozóan egyes esetekben (például Ni esetében), az irodalom nyújtott bizonyos támpontot, de a legtöbb fém esetében ki kellett dolgozni a céloknak legjobban megfelelő technikailag egyszerű módszert.) Figyelembe kellett venni azt is, hogy a valódi felület nagyságára vonatkozóan is információra van szükség.

Megoldásként az kínálkozott, hogy a vizsgálandó jelzett komponens adszorpcióját a nagy felületű elektrod elektrolízissel történő kialakítása során is vizsgáljuk és a felület nagysága, valamint megfelelően definiált körülmények között észlelhető radioaktív sugárzás intenzitása között kapcsolatot állapítsunk meg.

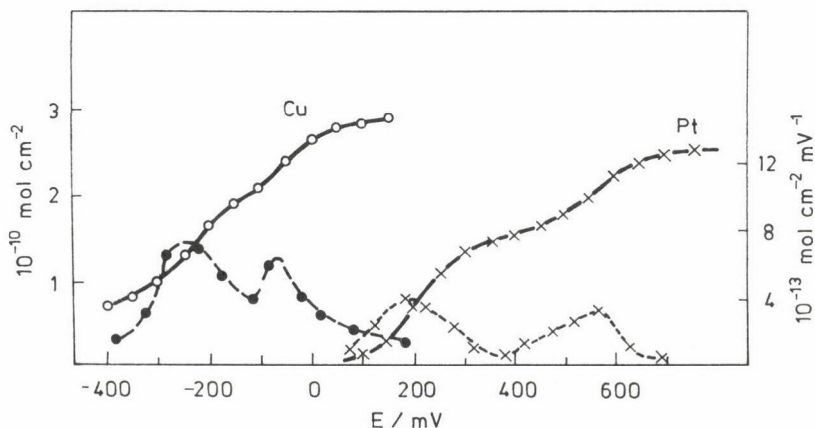
Ilyen eljárás lényegéről ad felvilágosítást a 4. ábra. A felület nagyságának meghatározása lényegében a "kormozott" és sima felület esetén adott potenciálon mért sugárzási intenzitások hányadosából történik.

Mivel a felület mérése az elektrolitikus leválasztás közben történik, lehetőség van arra, hogy az optimális kísérleti feltételeknek megfelelő állapotnál a további fémleválasztástól eltekintsünk.

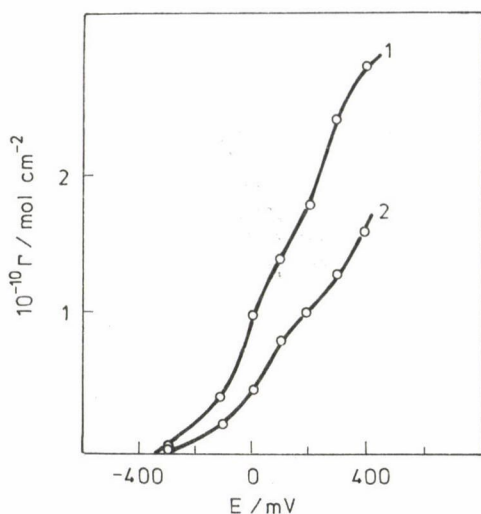


4. ábra. A kloridionok adszorpciójának ($E = 200$ mV) mértékével és a valódi felület nagyságával arányos sugárzás intenzitása az idő függvényében réz le választása közben, különböző kísérleti feltételek esetén (R a durvasági tényező)

Az anionadszorpció potenciálfüggésére vonatkozó eredményeket az 5. ábrában foglaltuk össze. Az olyan fémek esetében, mint Cu, Ni, teljesen egyértelmű, hogy a fém oldódása mindig anionnal borított felületek esetén következik be. Potenciálfüggő anion adszorpcióval kell számolnunk olyan potenciálokon, amelyeken a fém oldódása elhanyagolható.

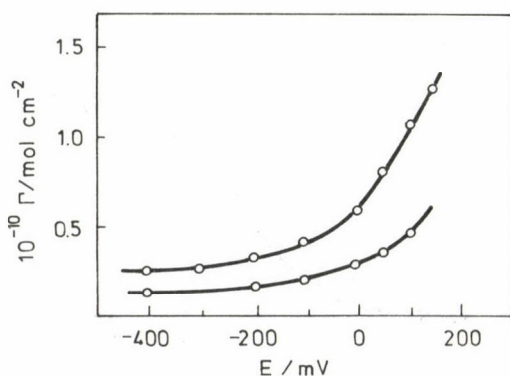


5/a. ábra. Anionok adszorpciójának potenciálfüggése különböző fémeken. Cl^- ionok adszorpciója Cu és Pt elektródon (Γ és $\Delta\Gamma/\Delta E$ görbék)

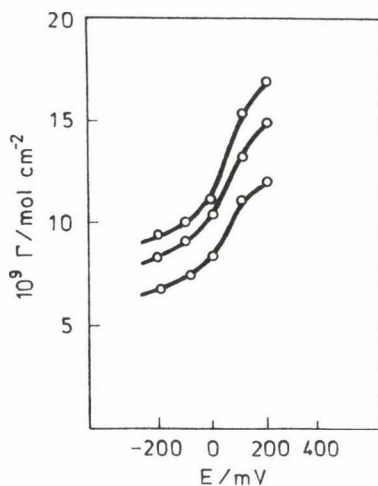


5/b. ábra. HSO_4^- ionok adszorpciója Ag elektródon 1 mol dm^{-3} HClO_4 alapelektrolitban (1) 1×10^{-3} ; (2) $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4

Lényeges következtetés tehát az, hogy a fémoldódásban mindig az anionnal kialakuló felületi komplex vesz részt. Hogy mennyire ez a helyzet, azt a fémionok "előleválása" (underpotential deposition) során tapasztalható indukált anionadszorpció is tanúsítja [45]. Ilyenkor maximálisan egyetlen atomréteg alakul ki a hordozó fém felületén. Sok esetben ekkor is tapasztalható,



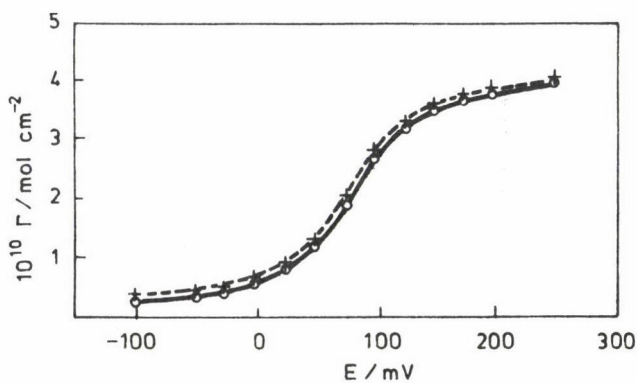
5/c. ábra. HSO_4^- (1) és H_2PO_4^- (2) ionok adszorpciója Ni elektródon $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 alapelektrolitban.
 $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4 \times 10^{-3}$; $c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$



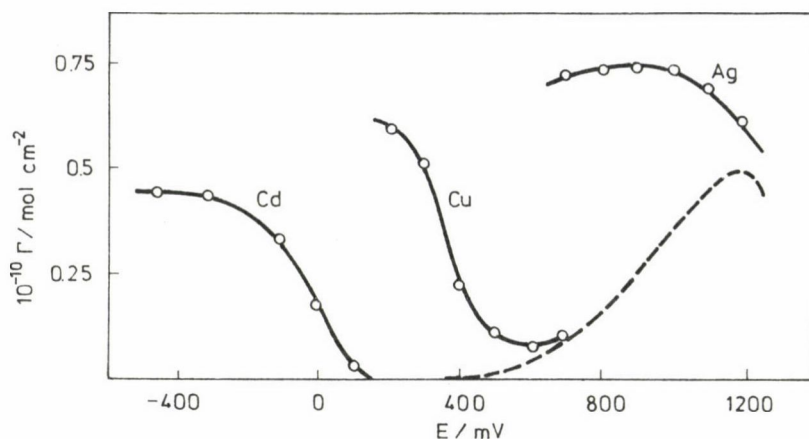
5/d. ábra. Cl^- ionok adszorpciója Ru elektródon $c_{\text{HCl}} = 2,5 \times 10^{-5}$ (1); 5×10^{-5} (2); 1×10^{-4} (3) mol dm^{-3} , $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ alapelektrolitban

hogy a szorbeált fématomokhoz anionok csatlakoznak. Ezt szemlélteti arany hordozó esetén a 6. ábra.

Azoknál a fémeknél, amelyeknél a hidrogénadszorpció számottevő, kapcsolat állapítható meg a hidrogénadszorpció és az anionadszorpció között.



5/e. ábra. Cl^- ionok adszorpciója Rh elektródon, $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ alapelektrolitban, $c_{\text{HCl}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$



6. ábra. HSO_4^- ionok adszorpciójának potenciálfüggése Au elektródon ($c = 4 \times 10^{-4}$ mól dm^{-3} H_2SO_4 1 mól dm^{-3} HClO_4 -ban) (1) Cd^{2+} ; (2) Cu^{2+} ; (3) Ag^+ ionok jelenlétében ($c = 8 \times 10^{-4}$ mól dm^{-3}) (4) a potenciálfüggés az alap-elektrolitban

2. Anionok erős kemisorpciója, elektródmodifikálás

A kationok szorpciója által indukált anionadszorpció ellenpárja az anion-szorpció következtében lejátszódó kationadszorpció. A nyomjelzős technika alkalmazási körében az utóbbi jelenségre vonatkozóan feltevések voltak, mégpedig a Ca^{2+} ionok Pt [103] és Au [49] elektródon bekövetkező adszorpciójának anomális potenciálfüggését lehetett úgy értelmezni, hogy a szorbeált OH^- ionok által indukált kationadszorpcióról van szó.

E feltevés jogosultságának közvetlen igazolására nem sok remény kínálkozott, de elképzelhető volt, hogy analóg rendszerek vizsgálata alapján a feltevés jogosságát jelentős mértékben alá lehet támasztani. Ehhez egy olyan aniont kellett keresni, amelyről feltételezhető, hogy erősen és számottevő mértékben adszorbeálódik platinaelektródon és eközben negatív töltését részben vagy egészben megőrzi. Az így adszorbeált negatív ionoknak -- ha az esetleges specifikus hatásoktól el is tekintünk -- elektrosztatikus okok miatt feltétlenül a kationadszorpció növekedését kell előidézniük.

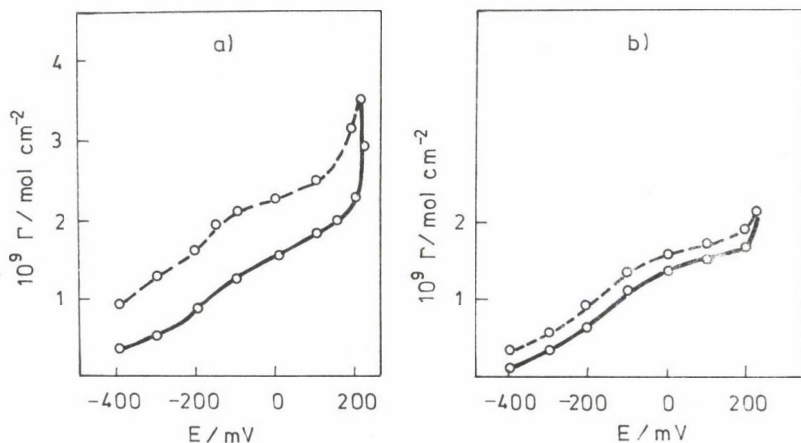
A választás a CN^- ionokra esett. Első lépésként ^{14}C -gyel jelzett CN^- ionok adszorpciójának tanulmányozása alapján megállapítást nyert, hogy erős kemisorpcióról van szó és széles potenciálintervallumban nincs számottevő változás az adszorpció mértékében [67].

A továbbiakban kitűnt az is, hogy a kemisorbeált CN^- ionok számottevő kationadszorpciót indukálnak [67]. Az eredmények emellett, hogy erősen adszorbeálódó anionok és kationok együttes adszorpciójáról szolgáltatottak érdekes új információkat, jelentős mértékben hozzájárultak annak a feltevésnek a megerősítéséhez, hogy OH^- ionok adszorpciójával is kell számolnunk, és ezek az adszorbeált OH^- ionok kationadszorpciót indukálhatnak.

Az, hogy az anionok elektroszorpcióját sokszor csak részleges töltésát-lépés kíséri, azt a S^{2-} , ill. HS^- ionok példája is tanúsítja Pt [65] és Ag [68] elektródok esetén.

Lényegében arról van szó, hogy ugyanúgy, mint a kationok "előleválása" esetén, az anionból és az elektród fémionjából keletkező új fázis (pl. Ag_2S , AgCl , PtS stb.) képződésének egyensúlyi potenciáljánál lényegesen pozitívabb potenciálokon kialakulhat a szóban forgó fázist alkotó vegyület maximálisan monomolekulás rétege (7. ábra). Ez végeredményben csak annyit jelent, hogy a fémionok "előleválását" (underpotential deposition) csak egy általánosnak tekinthető jelenségkör egyik esetének kell tekintenünk. A nyomjelzős technika alkalmazása, illetve annak eredményei számottevően hozzájárulnak ehhez az általánosított kép kialakításához.

Az anionok kemisorpciója révén — mint láttuk — az elektród sajátságai-nak bizonyos mértékű módosítását, modifikálását érhetjük el. A modifikálás

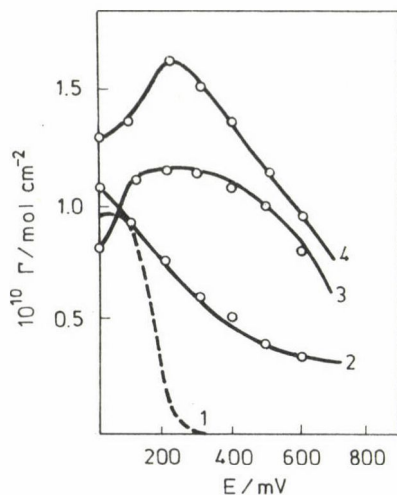


7. ábra. HS^- , illetve S^{2-} ionok elektroszorpciójának potenciálfüggése ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH-ban, $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) két különböző ezüst-elektrod esetén (a és b). 200 mV körül az Ag_2S fázis kialakulása következik be

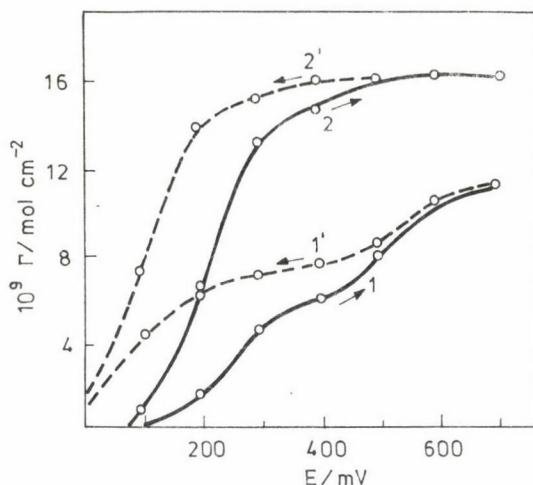
megoldható szerves vegyületek kemiszorpciója révén is. Ennek egyik érdekes és a modifikálás lényegét jól tükröző esetének tekinthető a -COOH , illetve $\text{-SO}_3\text{H}$ csoportokkal borított elektródfelület kialakítása. Platinázott platinaelektród esetén például maleinsav (HOOC-HC=CH-COOH) vagy benzolszulfonsav ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$), ill. benzoldisulfosav ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$) kemiszorpciójával bizonyos potenciálintervallumban a felülethez erősen kötött -COOH , illetve SO_3H csoportok alakíthatók ki. (A kemiszorpciót az egyik esetben a kettős kötés, a másik esetben az aromás mag biztosítja.)

Mint ezt a 8. ábra szemlélteti, ilyenkor savas közegben is számottevő indukált kationadszorpcióval kell számolnunk. Az elektródmodifikálás kérdéseihez részben kapcsolódik az aminosavak adszorpciójának tanulmányozása, jóllehet ebben az esetben az elsődleges cél nem a modifikálás, hanem a gyakorlati és elméleti szempontból fontos vegyületcsalád adszorpciós sajátosságainak felderítése volt.

Mindenesetre a vizsgálatokból kitűnt, hogy amíg savas közegben az adszorpciós viselkedésért (az alifás telített karbonsavakhoz hasonlóan) elsősorban a -COOH csoport felel, addig lúgos közegben az -NH_2 csoport részvételével erős kemiszorpció következik be és lényegében ezeken keresztül történik a -COOH csoportok lehorgonyozása [70]. (A hasonlóság az előzőleg tárgyalt esetekhez nem szorul részletes bizonyításra.)



8. ábra. Ca^{2+} ionok adszorpciójának potenciálfüggése (1) 6×10^{-4} mol dm^{-3} Ca^{2+} 1×10^{-2} mol dm^{-3} HClO_4 -ban adalék nélkül, (2) glioxálsav; (3) benzolszulfonsav; (4) benzoldisulfosav adalék jelenlétében ($c = 1 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3})



9. ábra. γ -amino vajsav (5×10^{-4} mól dm^{-3}) adszorpciójának potenciálfüggése 1 mól dm^{-3} HClO_4 (1, 1') és 0,1 mól dm^{-3} NaOH oldatban

A két különböző közegben észlelt potenciálfüggést a 9. ábra szemlélteti.

Az aminosavakkal analóg viselkedés várható az olyan vegyületeknél, mint például a taurin ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$). Ezt a kísérleti eredmények messzemenően alátámasztották [104].

3. A vizsgálatok kiterjesztése a nem vizes közeg irányába

A nem vizes közegben eddig elvégzett vizsgálatok célja a víz szorpciós tulajdonságainak felderítése volt acetón [91] és dimetilszulfoxid [86] oldószerek esetén. A víz jelzése tríciummal történt. Ezeknél a vizsgálatoknál platinaelektrod esetén komoly nehézséget jelent a hidrogén-trícium csere, s ennek lehetősége vizes rendszer esetében kizárja, hogy egyértelmű információkat lehessen szerezni. A fordított eljárás, annak tanulmányozása, hogy bizonyos poláros oldószerek, például acetónitril [36, 85], dimetilformamid [87], dimetilszulfoxid [77, 83] és acetón [91] vizes közegből hogyan adszorbeálódnak, a szénatomok, illetve dimetilszulfoxid esetén a kénatomok jelzésével viszonylag könnyen megvalósítható. Sobkowski és munkatársai ezen a területen (platinaelektrod esetén) kiterjedt munkát végeztek. Kitűnt, hogy a szerves oldószerek molekulái rendkívül erősen kemisorbeálódnak platinaelektrodon, s a potenciál függvényében oxidációs, redukációs átalakulásukkal

kell számolni. Acetonitril esetén például egy meglehetősen bonyolult reakciósoron keresztül etán képződik a redukció eredményeként [36].

4. Adszorpció oxidelektrodokon, illetve oxidált fémfelületeken

A fémelektrodok esetén a tiszta fémfelülettel csak bizonyos, a fém minőségétől függő potenciálérték alatt számolhatunk. A fémen bekövetkező anódos folyamatok eredményeként vagy a fém oldódása, vagy felületi oxidréteg kialakulása következik be. Az oxidált felületekre jellemző adszorpciós viselkedés felderítésére elsősorban az ad ösztönzést, hogy egyes oxidelektrodok gyakorlati jelentősége igen nagy (NiOOH, ruténium-titán-oxid, Pb, ólomoxidok stb.).

Az adszorpciós vizsgálatok egy részénél a cél annak tisztázása volt, hogy az oxidréteg kialakulása miként módosítja az adszorpciós viszonyokat [54].

A vizsgálatok egy másik csoportjának tárgyául gyakorlati szempontból fontos rendszereket választottak többnyire azzal a céllal, hogy egy-egy konkrét gyakorlati kérdés megoldásához járuljanak hozzá [26].

Külön kategóriát jelentenek az ún. "nagy anódos potenciálon" végzett adszorpciós mérések. Ezekben az esetekben a felület mindig oxidált állapotban van, a figyelem azonban elsősorban a nagy áramsűrűséggel lejátszódó folyamatokat kísérő szorpciós folyamatokra irányul [23].

5. A nyomjelzős adszorpciós vizsgálatok szerepe a szilárd/elektrolit határfelület viselkedésével kapcsolatos elvi kérdések tisztázásában

A nyomjelzős vizsgálatok rendkívül egyszerűvé tették annak eldöntését, hogy adott adszorpciós folyamatok esetén beszélhetünk-e egyensúlyról vagy sem. Ez volt lényegében a kiindulópontja egy fenomenologikus osztályozásnak [4], melynek módosítására az utóbbi években születtek javaslatok [89]. Bizonyos esetekben a módszer érzékenysége olyannyira növelhető volt, hogy az adszorpció potenciálfüggését leíró függvények egyes finom részleteire is fényt lehetett deríteni. Számtalan olyan kérdést lehetett eldönteni, amelyet más módszerrel nem sikerülhetett volna — gondoljunk például az indukált adszorpciós jelenségek jelentős részére.

A radioaktív nyomjelzés jövőbeli alkalmazásának sikere nagymértékben attól függ, hogy mennyire lehet más — elsősorban in situ — vizsgálati módszerekkel összekapcsolni új információk szerzése céljából.

ÖSSZEFOGLALÁS

A radioaktív nyomjelzős technika elektroszorpciós jelenségek tanulmányozására való alkalmazásának újabb irányait tekintettük át. Egy három részből álló sorozat első részeként a jelen dolgozatban a metodikával és az alkalmazási terület kibővülésével kapcsolatos eredményekkel foglalkoztunk.

SUMMARY

New trends in the application of radiotracer methods for the investigation of electrosorption phenomena are surveyed. In the present first part of a series of three publications methodological problems and new applications are discussed.

IRODALOM

1. Horányi Gy.: Kémiai Közlemények 43, 279 (1975).
2. Horányi Gy.: Kémiai Közlemények 46, 77 (1976).
3. Horányi Gy.: Kémiai Közlemények 49, 101 (1978).
4. G. Horányi: Electrochim. Acta 25, 43 (1980).
5. V. E. Kazarinov, V. N. Andrejev: Izotopnije metodi v elektrohímicseszkhi isszledovanyijah in V. E. Kazarinov (szerk.) Dvojnoj Szloj i Elektrod-naja Kinetika, Nauka, Moszkva, 1981. 324. o.
6. V. E. Kazarinov, V. N. Andreev: Tracer Methods in Electrochemical Studies in E. Yeager, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, S. Sarangapani (eds) Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 9. Plenum Press, New York, London, 1984. p. 393.
7. K. G. Fahrutvinova, V. N. Andrejev, V. V. Cobikov, V. E. Kazarinov: Elektrohímija 14, 455 (1978).
8. S. A. Gromiko, V. N. Andrejev, V. G. Gajbabimov, Ju. B. Vasziljev: Elektrohímija 15, 1218 (1979).
9. V. E. Kazarinov, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, V. N. Andreev: J. Electroanal. Chem. 100, 225 (1979).
10. A. P. Majorov, V. N. Andrejev, V. E. Kazarinov: Elektrohímija 16, 124 (1980).
11. A. Wieckowski, V. N. Andrejev, P. Zelenai, J. Sobkovski, V. E. Kazarinov: Elektrohímija 16, 668 (1980).
12. V. E. Kazarinov, Ju. M. Povarov, V. N. Andrejev, D. K. Filatov: Elektrohímija 16, 1592 (1980).
13. V. N. Andrejev, Sz. A. Kuliev: Elektrohímija 16, 1451 (1980).
14. V. E. Kazarinov, Yu. B. Vasiliev, V. N. Andreev, S. A. Kuliev: J. Electroanal. Chem. 123, 345 (1981).

15. V. N. Andrejev, Sz. A. Kuliev, Ju. B. Vasziljev, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 17, 205 (1981).
16. V. E. Kazarinov, V. Sz. Bagockij, Ju. B. Vasziljev, V. N. Andrejev, Sz. A. Kulijev: Elektrohimiya 18, 185 (1982).
17. Sz. A. Kulijev, V. N. Andrejev, M. V. Oszetrova, V. Sz. Bagockij, Ju. B. Vasziljev: Elektrohimiya 18, 787 (1982).
18. K. A. Rabjuskina, M. R. Taraszevics, O. A. Levina, V. N. Andrejev: Elektrohimiya 18, 1312 (1982).
19. M. R. Taraszevics, V. N. Andrejev, V. E. Kazarinov, O. A. Levina, K. A. Rabjuskina: Elektrohimiya 18, 1569 (1982).
20. V. N. Andrejev, Ju. B. Vasziljev, N. V. Oszetrova, T. N. Jasztrebova: Elektrohimiya 19, 381 (1983).
21. Ju. B. Vasziljev, V. N. Andrejev, N. R. Oszetrova, T. N. Jasztrebova: Elektrohimiya 19, 414 (1983).
22. E. A. Koljadko, V. N. Andrejev, B. I. Podlovcsenko, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 19, 634 (1983).
23. L. A. Mirkind, V. E. Kazarinov, V. N. Andrejev, G. L. Albertinszkij: Elektrohimiya 19, 1144 (1983).
24. V. V. Gorodeckij, A. P. Bukin, Sz. I. Ruzavin, E. G. Sapovalova: Elektrohimiya 19, 1332 (1983).
25. V. N. Andrejev, K.-H. Heckner, M. Glasz, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 19, 1558 (1983).
26. V. N. Andrejev, V. E. Kazarinov: Adsorbcionnije szvojsztva okisznih rutenievo-titanovih elektrodov, in Ju. M. Polukarov (szerk.) Itogi Nauki i Tehniki, Elektrohimiya Tom 19. Viniti, Moskva, 1983, 47. o.
27. L. A. Mirkind, V. E. Kazarinov, G. L. Albertinszkij, V. N. Andrejev: Elektrohimiya 20, 883 (1984).
28. V. N. Andrejev, R. I. Mosztkova, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 20, 1519 (1984).
29. V. E. Kazarinov, V. N. Andrejev: Elektrohimiya 21, 1217 (1985).
30. G. L. Zucchini, V. N. Andreev, V. E. Kazarinov: J. Electroanal. Chem. 210, 161 (1986).
31. Sz. A. Kulijev, V. N. Andrejev, Ju. B. Vasziljev, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 23, 947 (1987).
32. V. E. Kazarinov, V. N. Andrejev, A. V. Slepakov, Ju. B. Vasziljev, O. A. Hazova: Elektrohimiya 23, 1337 (1987).
33. G. Horányi, E. M. Rizmayer, G. Inzelt: Israel J. Chem. 18, 136 (1979).
34. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 112, 373 (1980).
35. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 125, 219 (1981).
36. G. Horányi, E. M. Rizmayer: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 106, 335 (1981).
37. G. Horányi: Elektrohimiya 17, 949 (1981).
38. G. Horányi, V. E. Kazarinov, V. N. Andreev: J. Electroanal. Chem. 133, 333 (1982).
39. G. Horányi, V. N. Andrejev, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 18, 998 (1982).

40. G. Horányi, V. N. Andrejev: Elektrohimiya 18, 1209 (1982).
41. V. N. Andrejev, G. Horányi, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 18, 1305 (1982).
42. V. E. Kazarinov, Yu. B. Vassiliev, V. N. Andreev, G. Horányi: J. Electroanal. Chem. 147, 247 (1983).
43. G. Horányi, E. M. Rizmayer, P. Joó: J. Electroanal. Chem. 149, 221 (1983).
44. G. Horányi, P. Joó: Extended Abstracts, 34th Meeting of ISE, Erlangen, 1983. 0911.
45. G. Horányi, E. M. Rizmayer, P. Joó: J. Electroanal. Chem. 152, 211 (1983).
46. G. Horányi, E. M. Rizmayer, P. Joó: J. Electroanal. Chem. 154, 281 (1983).
47. G. Horányi, E. M. Rizmayer: Acta Chem. Scandinavica B37, 451 (1983).
48. G. Horányi, E. M. Rizmayer, P. Joó: J. Electroanal. Chem. 159, 195 (1983).
49. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 165, 279 (1984).
50. G. Horányi, E. M. Rizmayer, J. Kónya: J. Electroanal. Chem. 176, 339 (1984).
51. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 176, 349 (1984).
52. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 180, 97 (1984).
53. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 181, 199 (1984).
54. G. Horányi, E. M. Rizmayer: Electrochim. Acta 30, 923 (1985).
55. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 188, 272 (1985).
56. V. N. Andrejev, G. Horányi, V. F. Sztenyin: Elektrohimiya 21, 968 (1985).
57. G. Horányi, V. N. Andrejev: Elektrohimiya 21, 1104 (1985).
58. G. Horányi, V. N. Andrejev, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 21, 1363 (1985).
59. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 198, 379 (1986).
60. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 198, 393 (1986).
61. V. N. Andrejev, G. Horányi, V. E. Kazarinov: Elektrohimiya 22, 339 (1986).
62. G. Horányi, E. M. Rizmayer: Electrochim. Acta 31, 401 (1986).
63. G. Inzelt, G. Horányi: J. Electroanal. Chem. 200, 405 (1986).
64. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 201, 187 (1986).
65. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 206, 297 (1986).
66. G. Horányi, A. Veres: J. Electroanal. Chem. 205, 259 (1986).
67. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 215, 369 (1986).
68. G. Horányi, G. Vértés: Electrochim. Acta 31, 1663 (1986).
69. K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi: Electrochim. Acta 31, 1667 (1986).
70. G. Horányi, E. M. Rizmayer: Electrochim. Acta 32, 433 (1987).

71. G. Inzelt, G. Horányi, J. Q. Chambers, E. W. Day: J. Electroanal. Chem. 218, 297 (1987).
72. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 218, 337 (1987).
73. G. Inzelt, G. Horányi, J. Q. Chambers: Electrochim. Acta 32, 757 (1987).
74. G. Horányi, E. M. Rizmayer: Electrochim. Acta 32, 1057 (1987).
75. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 227, 223 (1987).
76. G. Horányi: Extended Abstracts, 38th Meeting of ISE, Maastricht, The Netherlands, 1987. Vol. I. 392.
77. A. Wieckowski, J. Sobkowski, M. Szklarczyk: Roczniki Chem. 50, 2113 (1976).
78. A. Wieckowski: J. Electroanal. Chem. 78, 229 (1977).
79. A. Wieckowski, J. Sobkowski, P. Zelenay: J. Electroanal. Chem. 84, 109 (1977).
80. A. Czerwinski, J. Sobkowski: J. Electroanal. Chem. 91, 47 (1978).
81. J. Sobkowski, P. Zelenay: J. Electroanal. Chem. 91, 309 (1978).
82. J. Sobkowski, A. Wieckowski, P. Zelenay, A. Czerwinski: J. Electroanal. Chem. 100, 781 (1979).
83. J. Sobkowski, M. Szklarczyk: Electrochim. Acta 25, 383 (1980).
84. A. Czerwinski, J. Sobkowski: Electrochim. Acta 25, 1313 (1980).
85. M. Szklarczyk, J. Sobkowski: Electrochim. Acta 25, 1597 (1980).
86. A. Wieckowski, M. Szklarczyk, J. Sobkowski: J. Electroanal. Chem. 113, 79 (1980).
87. M. Szklarczyk, J. Sobkowski: Electrochim. Acta 26, 345 (1981).
88. A. Wieckowski, J. Sobkowski, P. Zelenay, K. Franaszczuk: Electrochim. Acta 26, 1111 (1981).
89. A. Wieckowski: Electrochim. Acta 26, 1121 (1981).
90. M. Szklarczyk, A. Czerwinski, J. Sobkowski: J. Electroanal. Chem. 132, 263 (1982).
91. A. Wieckowski, P. Zelenay, M. Szklarczyk, J. Jobkowski: J. Electroanal. Chem. 135, 285 (1982).
92. A. Wieckowski, M. Szklarczyk: J. Electroanal. Chem. 142, 157 (1982).
93. A. Wieckowski, E. Ghali, M. Szklarczyk, J. Sobkowski: Electrochim. Acta 28, 1619, 1627 (1983).
94. P. Zelenay, J. Sobkowski: Electrochim. Acta 29, 1715 (1984).
95. E. K. Krauskopf, K. Chan, A. Wieckowski: J. Phys. Chem. 91, 2327 (1987).
96. W. Moritz, K.-H. Heckner: Isotopenpraxis 18, 303 (1982).
97. W. Moritz, K.-H. Heckner: Isotopenpraxis 18, 342 (1982).
98. M. A. Habib, J. O' M. Bockris: J. Electroanal. Chem. 180, 287 (1984).
99. M. A. Habib, J. O' M. Bockris: J. Electrochem. Soc. 132, 108 (1985).
100. V. Jovancicevic, J. O' M. Bockris, J. L. Carabajal, P. Zelenay, T. Mizuno: J. Electrochem. Soc. 133, 2219 (1986).

101. P. Zelenay, M. A. Habib, J. O' M. Bockris: Langmuir 2, 393 (1986).
102. G. Horányi, E. M. Rizmayer: Electrochim. Acta, 33, 113 (1988).
103. G. Horányi: J. Electroanal. Chem. 36, 247 (1972).
104. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem., 241, 343 (1988).

CONTENTS

Scientific Session of the Department of Chemical Sciences of the General Assembly of the Hungarian Academy of Sciences, 1987

| | |
|---|---|
| <u>Márta, F.:</u> The capabilities of chemistry | 1 |
|---|---|

Invited contributions

| | |
|--|----|
| <u>Holló, J., Dénes, G.:</u> Relations between chemistry and biotechnology .. | 11 |
| <u>Jobst, K.:</u> Present status of clinical chemistry, development projects. | 30 |
| <u>Szekeres, G.:</u> The output of domestic chemical industry and its tasks in the 7th Five Year Plan | 35 |
| <u>Bérces, T.:</u> Trends in the development of photochemistry and its role in the industry and atmospheric chemistry | 40 |
| <u>Czvikovszky, I.:</u> Trends in the development of composite materials | 45 |
| <u>Wollitzer, Gy.:</u> The role of chemistry in manufacturing of microelectronic parts | 54 |
| <u>Harsányi, I.:</u> The long term development of chemical industry up to 2000 and afterwards | 59 |

Remarks

| | |
|--------------------------|----|
| <u>Inczédy, J.</u> | 68 |
| <u>Tüdös, F.</u> | 71 |
| <u>Pungor, E.</u> | 74 |
| <u>Bertóti, I.</u> | 77 |
| <u>Veress, G.</u> | 80 |
| <u>Bernáth, G.</u> | 81 |

Lectures

| | |
|---|-----|
| <u>Conner, W. C.:</u> Compensation of kinetic processes: existence and availability of energy states capable of transformation | 85 |
| <u>Karpinski, Zb.:</u> Isomerism of short chain alkanes on Platinum metals .. | 97 |
| <u>Senna, M.:</u> Research studies on mechanical activation in Japan | 107 |
| <u>Goodwin, J. C., Chuang, S. S. C.:</u> Promotion of Rh/Lanthanum oxide: the reality of double promotion | 121 |
| <u>Gibson, M. A., Hightower, J. W.:</u> Oxidative dehydrogenation of butenes on Magnesium-ferrite: kinetic and mechanism studies | 127 |
| <u>Locatelli, C.:</u> Parallel determination of metals by AC anodic backsol- ving voltammetry | 145 |

| | |
|--|-----|
| <u>Trabanelli, G.:</u> Research studies of corrosion inhibitors at the Corrosion Research Center "A. Dacco" of the University of Ferrara | 161 |
| <u>Bighi, C.:</u> Advanced analytical methods for the determination of trace elements and environmentally polluting materials of low concentration | 169 |
| <u>Pulidori, F., Borghesani, G., Pedriali, R., Locatelli, C.:</u> Some theoretical and practical problems of electroadsorption | 176 |
| <u>Fagioli, F.:</u> Determination of various elements in biological materials by using atomic absorption spectrophotometry and carbonized suspension sampling method | 206 |

Reviews

| | |
|--|-----|
| <u>Djakov, V. M., Orlov, G. J., Hencsei, P.:</u> Nitrogen-containing, medium-sized silacyclanes, II. Structure and physical properties | 221 |
| <u>Horányi, Gy.:</u> New trends in the radiotracer study of the electrosorption processes, I. Methodological problems results related to the extension of the applications | 247 |

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat főigazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte
Felelős vezető: Hazai György
Budapest, 1989. Nyomdai táskaszám: 18141
Felelős szerkesztő: Markó László
Műszaki szerkesztő: Sándor István
Megjelent: 23,5 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0022-9814

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады, прочитанные на научном заседании Отделения химических наук, связанном с Общим собранием 1987-ого года Венгерской Академии Наук

| | |
|--|-----|
| <i>Ф. Марта: Возможности химии</i> | 1 |
| <i>Содоклады</i> | |
| <i>Я. Холло, Г. Денеш: Связи между химией и биотехнологией</i> | 11 |
| <i>К. Йобиш: Положение химии в клинике, целевые установки развития</i> | 30 |
| <i>Г. Секереш: Мощность и задачи отечественной химической промышленности в 7-ом пятилетнем плане</i> | 35 |
| <i>Т. Берцеш: Направления развития фотохимии, ее роль в промышленности и в химии атмосферы</i> | 40 |
| <i>Т. Цвиковски: Направления развития композитных материалов</i> | 45 |
| <i>Дь. Воллитцер: Роль химии в производстве составных частей в микроэлектронике</i> | 54 |
| <i>И. Харшани: Перспективное развитие химической промышленности до 2000-ого года и в последующем его периоде</i> | 59 |
| <i>Выступления</i> | |
| <i>Я. Инцеди</i> | 68 |
| <i>Ф. Тюдеш</i> | 71 |
| <i>Э. Пунгор</i> | 74 |
| <i>И. Бертоши</i> | 77 |
| <i>Г. Верешш</i> | 80 |
| <i>Г. Бернат</i> | 81 |
| <i>Доклады</i> | |
| <i>В. С. Коннер: Компенсация кинетических процессов: существование и доступность энергетических состояний, способных на превращение</i> | 85 |
| <i>Зб. Карпински: Изомерия алканов с короткой углеродной цепью на платиновых металлов</i> | 97 |
| <i>М. Сенна: Исследования в Японии, связанные с механической активацией</i> | 107 |
| <i>Й. Г. Гудвин, С. С. Ц. Чуанг: Щелочное продвижение окиси родия и лантана: реальность двойного продвижения</i> | 121 |
| <i>М. А. Гибсон, Й. В. Хайтöver: Окислительное дегидрирование бутенов на магнелиов феррите: изучение кинетики и механизма</i> | 127 |
| <i>С. Локателли: Определение металлов друг возле друга вольтаметрией с анодным растворением</i> | 145 |
| <i>Г. Трабанелли: Исследования в Исследовательском центре коррозии им. Дакко Университета в городе Феррара, связанные с коррозионными ингибиторами</i> | 161 |
| <i>Ц. Биги: Современные аналитические методы для определения следовых элементов и веществ в микроколичестве, загрязняющих окружающую среду</i> | 169 |
| <i>Ф. Пулидори, Г. Боргезани, Р. Педриали, Ц. Локателли: Некоторые теоретические и практические вопросы электроадсорпции</i> | 176 |
| <i>Ф. Фаджоли: Определение различных элементов в биологических веществах с помощью атомобсорбционной спектрофотометрии, с отбором проб обугленной суспензии</i> | 206 |
| <i>Обзоры</i> | |
| <i>В. М. Дяков, Г. И. Орлов, П. Хенчеи: Азотсодержащие силацикланы со средним числом членов II. Структура и физические свойства</i> | 221 |
| <i>Дь. Хорани: Новые направления в исследовании электросорбционных процессов с применением меченых атомов. I. Вопросы в методике и результаты, связанные с расширением круга применения метода</i> | 247 |

TARTALOMJEGYZÉK

A Kémiai Tudományok Osztálya a Magyar Tudományos Akadémia 1987. évi közgyűléséhez kapcsolódó tudományos ülése előadásai

| | |
|---|---|
| Márta Ferenc: A kémia lehetőségei | 1 |
|---|---|

Korreferátumok

| | |
|---|----|
| Holló János, Dénes Géza: A kémia és a biotechnológia kapcsolatai | 11 |
| Jobst Kázmér: A klinikai kémia helyzete, fejlesztési célkitűzések | 30 |
| Szekeres Gábor: A hazai vegyipar teljesítménye és feladatai a VII. ötéves tervben | 35 |
| Bérces Tibor: A fotokémia fejlődési irányai, szerepe az iparban és a légkörkémiában | 40 |
| Czvikovszky Tibor: A kompozit-anyagok fejlődési irányai | 45 |
| Wollitzer György: A kémia szerepe a mikroelektronikai alkatrész-gyártásban | 54 |
| Harsányi Imre: A vegyipar távlati fejlesztése 2000-ig és az azt követő időszakban | 59 |

Hozzászólások

| | |
|-------------------------|----|
| Inczédy János | 68 |
| Tüdös Ferenc | 71 |
| Pungor Ernő | 74 |
| Bertóti Imre | 77 |
| Veress Gábor | 80 |
| Bernáth Gábor | 81 |

Előadások

| | |
|---|-----|
| Conner, W. C.: Kinetikai folyamatok kompenzációja: az átalakulásra képes energiaállapotok létezése és hozzáférhetősége | 85 |
| Karpinski, Zb.: Rövid szénláncú alkánok izomériája platinafémeken | 97 |
| Senna, M.: A mechanikai aktiválással kapcsolatos kutatások Japánban | 107 |
| Goodwin, J. G., Chuang, S. S. C.: Rh/lantán-oxid alkáli promoteálása: a kettős promoteálás realitása | 121 |
| Gibson, M. A., Hightower, J. W.: Butének oxidatív dehidrogénezése magnézium-ferriten: kinetikai és mechanizmus tanulmányok | 127 |
| Locatelli, C.: Fémek egymás melletti meghatározása váltóáramú anódos visszaoldásos voltametriaival | 145 |
| Trabanelli, G.: Korróziós inhibitorokkal kapcsolatos kutatások a Ferrarai Egyetem A. Dacco Korróziós Kutatóközpontjában | 161 |
| Bighi, C.: Korszerű analitikai módszerek nyomelemek és kismennyiségű környezetszennyező anyagok meghatározására | 169 |
| Pulidori, F., Borghesani, G., Pedriali, R., Locatelli, C.: Az elektroadszorpció néhány elméleti és gyakorlati kérdése | 176 |
| Fagioli, F.: Különböző elemek meghatározása biológiai anyagokban atomabszorpciós spektrofotometriával, elszénített szuszpenziós mintavétellel | 206 |

Összefoglaló értekezések

| | |
|---|-----|
| Djakov, V. M., Orlov, G. I., Hencsei, P.: Nitrogéntartalmú közepes tagszámú szilaciklánok, II. Szerkezet és fizikai tulajdonságok | 221 |
| Horányi Gy.: Újabb irányok az elektroadszorpciós folyamatok nyomjelzős vizsgálatában, I. Metodikai kérdések és a módszer alkalmazási körének bővülésével kapcsolatos eredmények | 247 |